

**Die Bildungswärmen in den
festen Systemen Cu-Cd, Cu-Zn, Cu-Al, Al-Mg
und im flüssigen System Cd-Sn**

Leopold Schöfil

1960

Die Bildungswärmen in den festen Systemen Cu-Cd, Cu-Zn, Cu-Al, Al-Mg
und im flüssigen System Cd-Sn

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Leopold Schöffl

aus

Haid

1960



1. Berichterstatter: Prof. G.-M. Schwab
2. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. F.E. Wittig

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

bin ich für das stets gezeigte Interesse an meiner Arbeit und für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Ebenso schulde ich

Herrn Privatdozenten Dr. F. E. Wittig

für die Überlassung des Themas, die Förderung meiner Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge Dank.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555225_0094

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Apparaturbeschreibung und Messmethode	7
C. Probenherstellung und Messverlauf	12
D. Ergebnisse der Messungen	16
I. Das flüssige System Cd-Sn	16
1. Versuchsbeschreibung und Messergebnisse	16
2. Vergleich mit Literaturwerten	21
II. Die festen Systeme	23
1. Cu-Cd	23
a) Herstellung und Prüfung der Proben	23
b) Die Lösungswärme der Randkomponenten	26
c) Die Lösungswärme der festen Mischphasen	29
d) Berechnung der Mischungswärmen von Cu(l)-Sn(l)	33
e) Vergleich mit Literaturwerten und Besprechung der Ergebnisse	34
2. Cu-Zn	36
a) Herstellung und Prüfung der Legierungen	37
b) Die Lösungswärme des festen Kupfers in Zn(l)	39
c) Die Lösungswärme der Mischphasen und Berechnung der Bildungswärmen	41
d) Berechnung der Mischungswärmen von Cu(l)-Zn(l)	47
e) Vergleich mit Literaturwerten und Besprechung der Ergebnisse	48
3. Cu-Al	51
a) Das Zustandsdiagramm	51
b) Herstellung und Prüfung der Legierungen	51
c) Die Lösungswärmen der Randkomponenten der mechanischen Gemische und festen Mischphasen	52
d) Bestimmung der Bildungswärmen der festen Mischphasen ..	57
e) Vergleich mit Literaturwerten und Besprechung der Messergebnisse	62
4. Al-Mg	64
a) Herstellen und Prüfung der Legierungen	64
b) Die Lösungswärmen der Randkomponenten, der mechanischen Gemische und der festen Mischphasen	65
c) Berechnung der Bildungswärmen	71

	Seite
d) Berechnung der Mischungswärmen von Mg(1)-Zn(1)	76
e) Vergleich mit Literaturwerten und Besprechung der Mess- ergebnisse	77
E. Diskussion der Ergebnisse	80
1. Die ξ -Kurven der α -Mischkristalle	80
2. Der Verlauf der Bildungswärmen in den hexagonal dichtesten Kugelpackungen	83
a) Allgemeine Einflüsse auf die Bildungswärmen	83
b) Besprechung der Ergebnisse	84
3. Der Verlauf der Bildungswärmen in den Gamma-Phasen	87
a) Beschreibung der Gamma-Phasen	87
b) Besprechung der Ergebnisse	90
F. Zusammenfassung	93
G. Literaturverzeichnis	94

EINLEITUNG

Der allgemeine Charakter von Verbindungen ist durch die Art der chemischen Bindung gegeben. Als Grenzfälle sind die rein heteropolare Ionenbindung und die rein homöopolare Bindung bekannt. Zwischen diesen beiden extremen Fällen existieren gemischte Bindungen, in denen sich beide Bindungsarten in wechselndem Verhältnis bemerkbar machen. Die übliche Einteilung der Chemie in anorganische und organische Chemie entspricht einer Gruppierung der chemischen Verbindung nach dem überwiegenden Anteil beider Bindungsarten.

Neben diesen beiden Arten existieren noch die sog. van der Waals'sche- und metallische Bindung. Erstere tritt mehr oder weniger bei allen anderen Bindungsarten in Erscheinung. Sie stellt nur bei den kondensierten Edelgasen den überwiegenden Bindungsanteil dar, so dass es nicht notwendig ist, einen grösseren den van der Waals'schen Bindungen zugeordneten Bereich der Chemie zu bilden.

Ganz anders ist die Lage bei der metallischen Bindung, die naturgemäss bei den metallischen Systemen überwiegt. Da die Metalle den grössten Anteil der chemischen Elemente im Periodensystem darstellen, ist schon allein die Zahl der binären Verbindungen A_xB_y mit metallischem Charakter sehr gross. Die Besonderheit dieser Bindungsart bedingt ausserdem ein von den besser bekannten organischen und anorganischen Verbindungen völlig abweichendes Verhalten, so dass die Chemie der metallischen Systeme einen von der organischen und anorganischen Chemie deutlich abgetrennten und ebenfalls sehr ausgedehnten Bereich darstellt.

Dieses Gebiet bietet natürlich verschiedene Aspekte. Die Metallurgie befasst sich mit der Gewinnung der reinen Metalle aus überwiegend anorganischen Verbindungen. Sie darf auch nach ihrer experimentellen Methodik der anorganischen Chemie zugeordnet werden. Die physikalischen Eigenschaften (z.B. Versetzungen, Plastizität u.a.) werden in der Metallphysik behandelt, die neuerdings immer mehr an Bedeutung gewinnt. Die Metallkunde befasst sich mit den technologischen Aspekten. Aufgabe der Metallchemie ist es dagegen, den chemischen Charakter der metallischen Verbindungen in Zusammenhang mit den Theorien der physikalischen Chemie über die chemische Bindung im festen und flüssigen Zustand zu bringen.

Die historische Entwicklung dieses Gebietes hat wegen des ausgeprägten technologischen Interesses an diesem Gegenstand vor allem zu einer Betonung der Metallkunde und der Metallurgie geführt. Der zusätzlichen Notwendigkeit einer Metallphysik wird erst in neuester Zeit Rechnung getragen, während die chemische Problematik noch nicht allgemein erkannt wird. Es ist aber bestimmt nicht fruchtbar, einen grösseren Bereich der Chemie nur vom technologischen Stand-

punkt aus zu behandeln. Diese Überlegungen lassen es als notwendig erscheinen, die chemische Problematik der intermetallischen Phasen zu entwickeln und durch systematische Untersuchungen ihr chemisch-physikalisches Verhalten aufzuklären.

Unsere heutige Anschauung über die chemische Bindung intermetallischer Phasen beruht überwiegend auf der Bestimmung ihrer Strukturen und einer Klassifizierung nach kennzeichnenden Gruppen, wie Hume-Rothery-, Laves-, Zintl- oder Sigmaphasen. Dies führte zu den bekannten Regeln und Theorien von Hume-Rothery (14), Mott und Jones (31) und Friedel (7). Von einer allgemein zusammenfassenden Theorie, die allen Eigenschaften wenigstens angenähert Rechnung trägt, ist man aber noch weit entfernt. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, dass unsere empirischen Kenntnisse über das Verhalten der intermetallischen Phasen noch nicht als ausreichend angesehen werden können. Neben der Struktur wäre vor allem die Kenntnis der thermodynamischen Funktionen von Interesse, die unmittelbar die Stabilität eines Gitters bedingen, z.B. der Bildungsenthalpie und Entropie. Die Notwendigkeit solcher Untersuchungen wurde zuerst von Biltz erkannt und von seinen Schülern Weibke und Kubaschewski weiter ausgearbeitet. Eine Betrachtung der Ergebnisse dieser Arbeitsgruppe zeigt, dass die Erstaufklärung zwar zu interessanten Aufschlüssen geführt hat, insgesamt aber noch keineswegs als ausreichend angesehen werden kann. Der Grund hierfür lag einerseits darin, dass vor allem intermetallische Phasen mit hohen Anteilen heteropolarer Bindung untersucht wurden. Typisch metallische Phasen, wie z.B. die Hume-Rothery- oder Lavesphasen kamen gar nicht zur Untersuchung. Diese einseitige Entwicklung erklärt sich aus dem Umstand, dass bei überwiegend metallischen Bindungen die Bildungswärmen vielfach sehr klein sind und das kennzeichnende Verhalten offenbar nur aus sehr kleinen Änderungen der Bildungswärmen gefolgt werden kann.

Andererseits wurden anfangs die klassischen thermo-chemischen Methoden verwendet. Es stellte sich aber bald heraus, dass diese für die Untersuchung der metallischen Systeme weniger geeignet sind. Man versuchte deshalb diese Verfahren zu verbessern oder neue Methoden einzuführen.

Generell kann man zwischen der thermodynamischen Auswertung der Gleichgewichtsmessungen und direkten kalorimetrischen Methoden unterscheiden.

Aus Gleichgewichtsmessungen lässt sich die freie Enthalpie wohl sehr gut bestimmen, aber schon die Entropien sind als Differentialquotienten weniger genau. Die Bildungswärmen schliesslich stellen meistens nur kleine Differenzen der beiden obengenannten Grössen dar. Sie können also prinzipiell auch bei sorgfältiger Ausführung der Messungen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit abgeleitet werden. Dazu kommt schliesslich noch, dass - wie bereits erwähnt - die gesuchten Bildungswärmen bei intermetallischen Systemen vielfach sehr klein sind.

Gleichgewichtsmessungen sind ausserdem auch nicht ohne Schwierigkeiten allgemein anwendbar. Mangelhafte Einstellung des Gleichgewichtes durch Konzentrationsänderungen in der Oberfläche der Probe stören die EMK- und Dampfdruckmessungen. Ebenso treten oft Kriechströme auf. Diese Fehlerquellen lassen sich experimentell weder erfassen, noch mit Sicherheit ausschliessen. Als bester Ausweg bot sich schliesslich die Lösungskalorimetrie in flüssigen Metallen oder Mischphasen an.

Die Möglichkeit, die Bildungswärme einer Legierung aus der Differenz ihrer Lösungswärme und der des gleich zusammengesetzten unlegierten Metallgemisches in einem geeigneten Lösungsmittel zu bestimmen, beruht auf dem von G.H. Hess aufgestellten Satz von der Konstanz der Wärmesummen: Geht man von den gleichen Stoffen aus und kommt man zu den gleichen Endprodukten, so ist die Wärmetönung der Gesamtreaktion gleich; sie ist also vom Wege unabhängig. Für den speziellen Fall der Bildungswärmen heisst das: Die Wärmetönung einer Reaktion ist gleich der Summe der Bildungswärme der entstehenden vermindert um die Summe der Bildungswärme der verschwindenden Stoffe.

In Formeln ausgedrückt:

$$1) \quad x \cdot A(s) + (1-x) B(s) + C(l) = A_x B_{1-x} C(l) - H_1$$

$$2) \quad A_x B_{1-x}(s) + C(l) = A_x B_{1-x} C(l) - H_2$$

$$3) \quad x \cdot A(s) + (1-x) B(s) = A_x B_{1-x}(s) - H_3$$

H_3 ist also die Differenz aus den beiden Lösungswärmen des unverbundenen Gemisches und der festen Mischphase derselben Zusammensetzung, somit also die gesuchte Bildungswärme.

Damit ist der experimentelle Weg für die Lösungskalorimetrie skizziert, der auf den ersten Blick recht einfach erscheinen mag. Es ergeben sich aber bei näherer Betrachtung zwei Punkte, die Schwierigkeiten bereiten können. Es ist dies in erster Linie die Frage des geeigneten Lösungsmittels und dann in zweiter Linie, damit zusammenhängend, die Lösungsgeschwindigkeit.

Als Lösungsmittel dienten meistens wässrige Lösungen von Brom-Bromkalium, Salzsäure, Brom-Bromwasserstoff, Jodtrichlorid u.a. Dabei traten aber oft störende Nebenreaktionen auf, wie z.B. Wasserstoffbildung oder Komplexbildung mit langsamer Einstellung des Gleichgewichtes. In der Hochtemperaturkalorimetrie dagegen kommen nur flüssige Metalle (Zn, Sn) als Lösungsmittel in Frage. Dies hat den Vorteil, dass die gemessenen Lösungswärmen in der Grössenordnung der Bildungswärmen liegen, während bei Versuchen mit wässrigen Lösungsmitteln die Bildungswärmen nur als Differenz zweier verhältnismässig grosser Zahlen ermittelt werden können. Die Genauigkeit nimmt dann bei Verwendung

der wässrigen Lösungsmittel von etwa 0,1% (zu der die Lösungskalorimetrie allgemein fähig ist) um den Faktor 50 bis 100 ab. Der wesentlichste und entscheidende Punkt jedoch ist die allgemeine Anwendbarkeit flüssiger Metalle als Lösungsmittel, wodurch erst systematische Untersuchungen möglich wurden. Auf Grund dieser Überlegungen wurden deshalb von F.E. Wittig, F. Huber, W. Schilling (12, 41) und E. Gehring (8) zwei Hochtemperaturkalorimeter entwickelt, die einwandfreie Messungen auch von verhältnismässig kleinen Reaktionswärmen bei Temperaturen bis 1000°C auf 1-2% genau gestatten. Von entscheidender Bedeutung war vor allem die durch neue Temperaturregelung erzielte Temperaturkonstanz von etwa $\pm 0,002^{\circ}$ (s. Apparaturbeschreibung) und die Möglichkeit das Kalorimeter elektrisch zu eichen. Mit diesen beiden Kalorimetern wurden nun schon zahlreiche Messungen an Mischungs- und Bildungswärmen vorgenommen. Dabei wurde eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den kalorimetrischen Messungen von O.J. Kleppa, der seine Apparatur bei Temperaturen bis 550° ebenfalls elektrisch eichen konnte, erreicht, als mit den Ergebnissen, die durch andere Methoden gefunden wurden. U.a. wurden die Hg-Systeme, die Sb-Reihe (bei etwa 700°C), Ag-Sn bei 975° , die Bildungswärmen in den Systemen Ag-Zn und Ag-Al untersucht. Dabei soll beispielsweise nur erwähnt werden, dass im System Ag-Zn die Lösungswärmen zwischen 200 und 10 Joule lagen, also sehr klein waren. Auch die daraus erhaltenen Bildungswärmen lagen bei nur durchschnittlich 1 kJ - eine Bildungswärme, die früher unter keinen Umständen gemessen werden konnte -; es bereiteten doch schon die Messungen von Bildungswärmen mit einigen 10 kJoule Schwierigkeiten. Nachdem die experimentellen Schwierigkeiten beseitigt wurden, kann man nun systematische Untersuchungen an i.Ph. vornehmen. Es soll mit Hilfe der Lösungskalorimetrie allmählich ein Einblick über das Verhalten der Bildungswärme gewonnen werden. Vor allem will man erfahren, ob für gleiche Strukturen gemeinsame Merkmale in den Bildungswärmen vorhanden sind. Aus vorausgegangenen Messungen z.B. ist bekannt, dass die γ -Phasen und ϵ -Phasen untereinander ein ähnliches Verhalten zeigen, während sie gegenübergestellt verschieden sind. Auf dieses Verhalten der Bildungswärme, insbesondere in den beiden genannten Phasen, wird in dieser Arbeit noch näher eingegangen werden.

Man will ausserdem verfolgen, wie sich der Absolutwert verschiebt, wenn die einzelnen Komponenten variiert werden. In dieser Hinsicht vergleicht man z.B. die Systeme Ag-Zn und Cu-Zn, Ag-Cd und Cu-Cd. Auf diese Weise gelangt man zu empirischen Aussagen, wie die chemischen Parameter die Stabilität beeinflussen. Diese empirischen Regeln liefern dann auch die Grundlage für den weiteren Ausbau der Theorie.

Bei systematischen Untersuchungen über die Mischungswärmen der flüssigen B-Metalle hatte sich das Verfahren der homologen Reihen als zweckmässig und erfolgreich erwiesen. Dabei wurden alle binären Systeme untersucht, die sich aus der Kombination einer ständigen Randkomponente mit allen anderen B-Metallen

ergaben. Anschliessend wurden dann diese homologen Reihen verglichen (33).

Bei festen Systemen sind aber die Verhältnisse komplizierter. Es ist bekannt, dass beispielsweise bei Variation der zweiten Komponente im Periodensystem die chemische Bindung ihren Charakter ändern kann, und so der Übergang in eine andere Struktur möglich ist. Ein Beispiel sei die Folge FeO mit B1-Gitter, FeS, FeSe und FeTe mit B8-Gitter. Ebenso ist die geläufige Folge der Hume-Rothery-Phasen α -, β -, γ - und ε -Phase keineswegs allgemein gültig und durch die VEK bedingt. Vielmehr können zusätzliche Einflüsse (Elektronegativität, Atomradius) Abweichungen von der oben beschriebenen Reihenfolge der Phasen hervorrufen. Der einfachste Fall eines Hume-Rothery-Systemes ist beispielsweise durch eine intermediäre hexagonal dichteste Packung einer ζ -Phase gegeben, die durch die obengenannten zusätzlichen Einflüsse verdrängt werden kann.

Wir gehen deshalb bei den festen Systemen von einzelnen charakteristischen Strukturen aus und verfolgen das Verhalten der Bildungswärme einzelner Strukturen in möglichst vielen Systemen. Dabei scheinen uns vor allem Bestimmungen der Bildungswärmen derjenigen Systeme von Interesse, über deren Bindungscharakter bereits gewisse Vorstellungen bestehen, in erster Linie also der Hume-Rothery, aber auch der Laves- und Sigma-Phasen.

Aus diesen Gesichtspunkten heraus hatte sich eine erste Auswahl von Systemen für die vorliegende Arbeit ergeben. Die genauere Fragestellung schliesslich kam von früheren Messungen über die Bildungswärme in Gamma-Phasen.

So hatten F.E. Wittig und G. Pillier bei einer orientierenden Bestimmung der Bildungswärme im System Al-Mg bei 40, 50 und 60 At-% Mg durch Lösungskalorimetrie in Salzsäure gefunden, dass die Werte der Bildungswärme in der Gamma-Phase dieses Systems stark negativ werden (45). Einen solchen steilen Abfall innerhalb einer Phase hatte man bis dahin noch nie beobachtet. Es wurde vermutet, dass das Verfahren zu ungenau und unempfindlich war, um einen genauen Verlauf der Bildungswärme erkennen zu lassen. Jetzt erst konnten diese Ergebnisse auf Grund der genaueren Messmethoden mit Erfolg nachgeprüft und verbessert werden.

In einer weiteren Arbeit untersuchte nun F. Huber (13) das System Ag-Zn. Auch hier wurde in der Gamma-Phase ein steiler aber um eine Grössenordnung kleiner Abfall der Bildungswärme beobachtet. Eine Deutung dieses merkwürdigen Verhaltens konnte natürlich aus den Ergebnissen von zwei Systemen noch nicht gegeben werden, zumal die Bildungswärme nicht nur durch die Auffüllung der Brillouin-Zonen, sondern auch durch den Einbau der höherwertigen Ionen und die Verzerrung des Gitters bedingt ist.

Es drängt sich nun a priori die Vermutung auf, dass die grosse Anzahl von Atomen in der Elementarzelle (52!) und die damit verbundene höhere Zahl der

Flächen des Brillouinzonen-Polyeders (bessere Annäherung an die Fermikugel) die Wechselwirkung zwischen beiden auf einen wesentlich engeren Konzentrationsbereich zusammendrängt. In der Tat sind auch die Bildungswärmekurven in den beobachteten γ - und ϵ -Phasen ähnlicher, wenn die VEK-Achse masstäblich vergrößert wird. Eine weitere Komplikation ist dadurch gegeben, dass unter Umständen bei Auffüllung des Brillouinzonen-Polyeders die Zahl der Atome in der Elementarzelle abnehmen kann (Cu-Al, Cu-Ga).

Es ist daher notwendig, bevor nähere Aussagen gemacht werden können, zunächst einmal einen Überblick über das Verhalten der Bildungswärme von mehreren Gamma-Phasen zu erhalten. Wir wählten deshalb Systeme aus, die einen möglichst ausgedehnten Gamma-Phasenbereich besitzen, um den Verlauf der gesuchten Bildungswärme hier genau bestimmen zu können.

Aus diesem Grund untersuchten wir die Systeme Cu-Cd (Gamma-Phase bei 380° von 57-64 At-% Cd), Cu-Zn (475°, 57-67 At-% Zn), Cu-Al (475°, 31-37 At-% Al) und Al-Mg (335°, 43-61 At-% Mg). Das einzige flüssige System Cd-Sn wurde in Verbindung mit Cu-Cd gemessen, um bei der Messtemperatur von 378° die Lösungswärme von Cd(s) in Sn(l) bestimmen zu können (Schmelzpunkt von Cd bei 321°!).

Da die Untersuchungen dieser Systeme aber nicht allein auf die erwähnten γ -Phasen beschränkt blieben, sondern jeweils soweit wie möglich auf das gesamte Konzentrationsintervall ausgedehnt wurden, ergaben sich auch noch andere interessante Vergleichsmöglichkeiten, auf die an verschiedenen Stellen dieser Arbeit noch ausführlicher eingegangen werden wird.

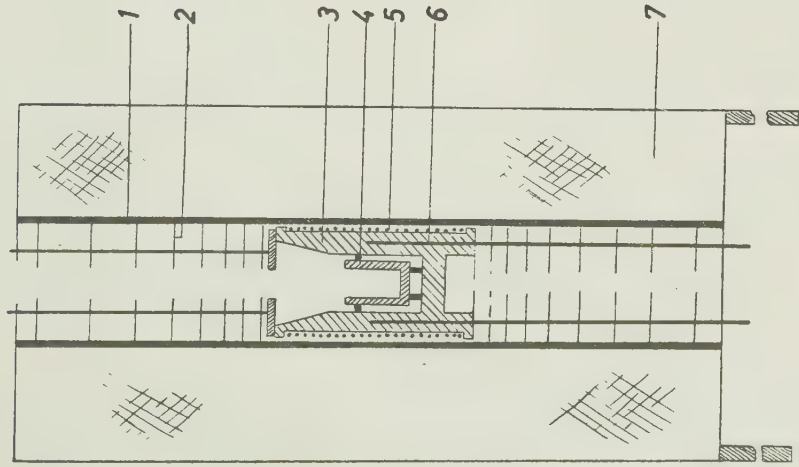


Abb. 1

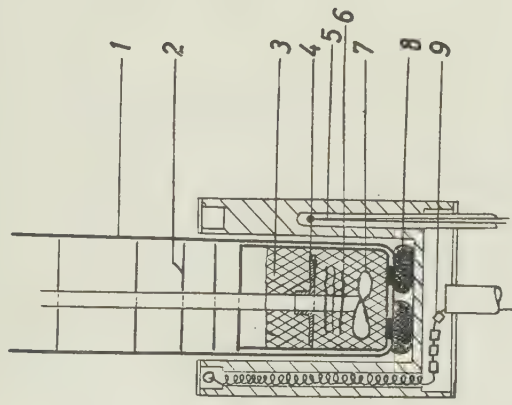


Abb. 2

Gesamtansicht des Hochtemperaturkalorimeters
und Schnitt durch das eigentliche Kalorimeter

Zu Abb. 1

1. Keramikrohr des äusseren Ofens (800 mm Länge, 100/120 mm Ø)
mit Heizwicklung (Kanthalband, 13 Ohm)
2. Strahlungsschutz
3. Thermostatenblock aus hartverchromten Automatenstahl
(Höhe 170 mm, 90/60 mm Ø)
4. Kalorimeter, ebenfalls aus hartverchromten Automatenstahl
(Höhe 75 mm, 50/33,5 mm Ø)
5. Heizwicklung des Thermostaten aus Kanthaldraht, bifilar umwickelt,
130 Ohm
6. Thermoelemente zur Bestimmung der Thermostatentemperatur
7. Schlackenwolle als Isolierung

Zu Abb. 2

1. Oxydationsschutzrohr
2. Strahlungsschutz
3. Lösungsmittel
4. Glasstern oder Glasscheibe
5. Thermoelement
6. aufzulösende Legierungsprobe
7. Glasrührer
8. Asbestunterlage
9. Zuführung zur Kalorimeterheizung und Heizung

B. Apparaturbeschreibung und Messmethode

Ausführliche Beschreibungen der verwendeten Apparatur liegen bereits vor (12, 13, 32, 41, 42). Es soll hier deshalb nur kurz auf das Wichtigste eingegangen werden.

Das eigentliche Kalorimeter befindet sich in einem Metallblockthermostaten, der seinerseits wieder in einem 80 cm hohen elektrischen Ofen steht (Abb. 1). Dieser äussere Ofen wird mit einem elektronischen Regler (32) auf etwa $0,1^{\circ}$ genau geregelt. Durch diese Massnahme wird für den inneren Thermostaten eine in thermischer Hinsicht möglichst definierte und gleichbleibende Umgebung geschaffen. Die Temperaturmessung im Thermostaten erfolgte - wie beim äusseren Ofen - mit vier Ni-CrNi-Thermoelementen, die in Bohrungen des Mantels angebracht sind. Die Thermospannung wurde in beiden Fällen durch Kompensation gemessen. Dieser Thermostat wird nun mit etwa 15 Watt geheizt und durch einen Fotozellenregler (41) deshalb auf eine etwa $5-10^{\circ}$ höhere Temperatur geregelt als der äussere Ofen. Die Wärmeabgabe des Thermostaten an den Ofen ist dabei etwa um eine Grössenordnung höher als die maximale Wärmeabgabe des Kalorimeters an den Thermostaten. Durch diesen Kunstgriff kann auch der keineswegs zu vernachlässigende Wärmeübergang vom Kalorimeter zum Thermostat (max. 1-2 W) ausgeregelt werden, was bei allen anderen bisher bekannten Anordnungen nicht möglich ist.

Ausserdem wird durch diesen Doppelthermostat und die Verbindung von Grob- und Feinregelung im Thermostaten eine Konstanz von einigen $0,001^{\circ}$ gewonnen.

Der eigentliche Reaktionsraum, das Kalorimeter (Abb. 2), befindet sich nun in einem Raum von praktisch konstanter Temperatur. Mit Hilfe von vier hintereinandergeschalteten Pt-PtRh-Differentialthermoelementen wird bei den einzelnen Messungen die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat bestimmt. Die Kompensation der Thermospannung erfolgte in einem Dieselhorst-kompensator. Als Nullinstrument diente ein Galvanometer (System UG 8; $6,2 \cdot 10^{-7} \text{V/mm/m}$; $7,9 \cdot 10^{-9} \text{A/mm/m}$), über dessen Spiegel mit einem Fernrohr über eine beleuchtete Skala die Temperaturdifferenz auf etwa $\pm 10^{-4}^{\circ}$ genau abgelesen wurde. Da das Hochtemperaturkalorimeter als Erwärmungskalorimeter benutzt wurde, wird die Grösse einer Wärmetönung aus dem zeitlichen Verlauf der Kalorimetertemperatur bestimmt. Die Berechnung der entwickelten Wärmemenge erfolgt mit der Gleichung

$$Q = W \cdot \Delta \vartheta.$$

Danach ist der Wärmeinhalt Q des Kalorimeters gleich dessen Wasserwert, multipliziert mit der Temperaturerhöhung.

Um nach dieser Gleichung aus der Temperaturerhöhung einer Reaktion die Wärmerönung berechnen zu können, braucht man den Wasserwert W des Kalorimeters. Dieser wird durch die elektrische Eichung bestimmt (Abb. 6). Dazu wird in der sogenannten Eichspirale (Abb. 7) eine bekannte Joule'sche Wärme Q entwickelt. Die damit verbundene Temperaturerhöhung wird berechnet. $Q/\mu V$ ist dann der gesuchte Wasserwert in Joule/ μV .

Im folgenden wird nun kurz der Gang der Auswertung erläutert und die Berechnung eines Wasserwertes gezeigt.

Ausgangspunkt der Auswertungsmethode ist die sogenannte Kalorimetergleichung

$$L \cdot dz = W(T) \cdot dT_K + K(T_K - T_T) \cdot dz \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$L \cdot dz$ = die im Kalorimeter während der Zeit dz von der Leistung L in Watt entwickelte Wärmemenge

$W(T)$ = Wasserwert in Joule/ μV

$K(T)$ = Wärmeaustauschkonstante, die den Wärmeaustausch je Sekunde mit der Umgebung bei einer Temperaturdifferenz von einem Grad in Watt/Grad angibt. Beide Grössen, $W(T)$ und $K(T)$ sind temperaturabhängige Apparaturkonstanten

T_K = Kalorimetertemperatur

T_T = Thermostatentemperatur.

Die Wärmemenge $L \cdot dz$ wird also gemäss dieser Gleichung (1) in zwei Anteile zerlegt; Der Erwärmung des Kalorimeters um dT_K und den Wärmeaustausch. Beide Anteile müssen mit angemessener Genauigkeit bestimmt werden. Wird im Kalorimeter keine Wärme entwickelt, ist also $L = 0$, so erhält man

$$W \cdot dT_K = -K(T_K - T_T) \cdot dz, \quad (2)$$

d.h. die Temperaturerhöhung erfolgt durch Wärmeaustausch. Mit konstantem T_T ergibt sich schliesslich

$$T_K = T_T + (T_0 - T_T) \exp(-K \cdot z/W), \quad (3)$$

also ein exponentieller Abfall oder Anstieg von der Anfangstemperatur T_0 gegen T_T . Es wird nun zusammengefasst:

$$\exp(-Kz_n/W) = \exp(-\frac{K \cdot z_p}{W}) \cdot n = \exp(-k \cdot n), \quad (4)$$

wobei W/K die Zeitkonstante des Kalorimeters ist und den zeitlichen Verlauf des Temperatenausgleichs bestimmt. z_p bedeutet die Dauer der äquidistanten

Ableseperioden, und k wird als konventionelle thermochemische Abkühlkonstante bezeichnet, also $k = K/W \cdot z_p$.

n ist die Laufzahl der äquidistanten Ableseperioden z_p , wobei gilt $z_n = n \cdot z_p$.

Durch Integration erhält man aus Gleichung (3)

$$\ln(T_k - T_T) = \ln(T_0 - T_T) - k \cdot n. \quad (5)$$

Mit dieser Gleichung ist also eine Möglichkeit gegeben, um die Abkühlungskonstante aus den Ablesungen der Nachperiode zu bestimmen. Diese Ableitung gilt aber nur für $L = 0$, d.h. wenn die Wärmeentwicklung im Kalorimeter beendet ist und der Wärmeaustausch nur mehr durch Strahlung erfolgt. Das Ende der Hauptperiode ist daher keineswegs durch das Maximum der Temperatur gegeben - wie oft fälschlich angenommen wird - sondern nur durch den Übergang zu linearen Verhältnissen gemäss Gleichung (5).

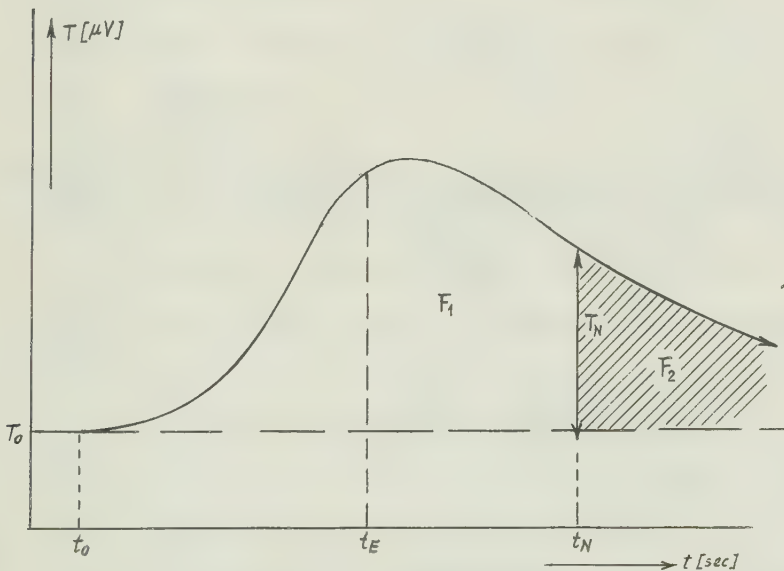


Abb. 3

Wie aus Abb. 3 ersichtlich, zerfällt nun die Temperatur-Zeit-Kurve in folgende Abschnitte:

1. Vorperiode (= Temperaturgleichgewicht)
2. Temperaturänderung bei Wärmeentwicklung von t_0 bis t_E
3. nichtexponentieller Verlauf der Hauptperiode von t_E bis t_N
durch Einstellen des thermischen Gleichgewichtes zwischen
Reaktionsgefäß und Kalorimeter
4. exponentieller Verlauf von t_N bis t_∞ (Nachperiode).

Der Wärmeanteil, der F_1 entspricht, kann mit Hilfe der Regnault-Pfaundtler-Regel berechnet werden, während sich F_2 aus der Temperaturdifferenz T_N ergibt. Nach Regnault-Pfaundtler berechnen wir das Integral

$$\int_{t_0}^{t_N} K \cdot (T_K - T_T) dt \text{ nach der Trapezregel zu:}$$

$$F = \left[\sum_{v=1}^n T_v + \frac{1}{2} (T_0 + T_N) - (n+1) T_0 \right] z_p,$$

wobei z_p - wie bereits erwähnt - der zeitliche Abstand der Ablesungen ist.

$$Q = K F_1 = K \cdot z_p \left[\sum_{v=1}^n T_v + \frac{1}{2} (T_0 + T_N) - (n+1) T_0 \right] =$$

$$= k W \left[\sum_{v=1}^n T_v + \frac{1}{2} (T_0 + T_N) - (n+1) T_0 \right].$$

Dadurch liegt die Umrechnung von Q_1 auf die virtuelle Temperaturerhöhung $\Delta T'$ des Kalorimeters durch die ausgetauschte Wärmemenge nahe gemäss

$$\Delta T' = Q_1 / W = k \left[\sum_{v=1}^n T_v + \frac{1}{2} (T_0 + T_N) - (n+1) T_0 \right].$$

Q_2 dagegen ergibt sich aus $W (T_N - T_0)$. Dann ist die Gesamtwärmemenge

$$Q = Q_1 + Q_2 =$$

$$= W \Delta T + k \left[\sum_{v=1}^n T_v + \frac{1}{2} (T_0 + T_N) - (n+1) T_0 \right]$$

$$= W (\Delta T + \Delta T')$$

$$= W \cdot \Delta \mathcal{T}.$$

Zum Schluss noch eine Bemerkung zur Bestimmung von k :

Die Newton'sche Abkühlungskonstante k ist aus dem Kurvenverlauf der Nachperiode durch Logarithmieren zu ermitteln. Bei kleineren Wärmetönungen werden aber die Temperaturunterschiede in der Nachperiode sehr klein. Hier gehen die Schwankungen des Thermostaten viel stärker ein und eine exakte Bestimmung von k wird bei Wärmetönungen unter 100 Joule fraglich. Da aber k eine Apparaturkonstante ist und bei den übrigen Messungen unabhängig von Zeit und Grösse

der Wärmemenge auf $\pm 5\%$ genau bestimmt wird, braucht man bei den kleineren Wärmemengen die Abkühlungskonstante nicht aus der Messung selbst bestimmen. Diese Versuche können dann mit dem gemittelten k berechnet werden.

Beispiel einer Auswertung (Wasserwert)

Temperaturgang des
Kalorimeters (Able-
sungen alle 50 sec)

Heizstrom = 136,8 mA
Spannung = 15,69 V
Zeit = 149,64 sec

t	T_y	
1	0,5	Vorperiode
2	<u>0,5</u>	$T = 0,5$
3	1,0	
4	3,7	
5	8,0	
6	13,1	$n = 20$
7	17,2	Hauptperiode
8	20,3	
9	22,3	
10	23,4	
11	23,8	$\sum_{y=1}^n T = 361,4$
12	23,9	Maximum
13	23,7	
14	23,2	
15	22,6	
16	21,9	
17	20,9	
18	20,1	
19	19,3	
20	18,5	
21	17,7	
22	<u>16,8</u>	
23	16,0	
24	15,3	
25	14,6	
26	13,9	
27	13,2	Nachperiode
28	12,5	
29	11,8	
30	11,2	
31	10,8	
32	10,3	
33	9,8	

Wärmemenge = 321,13 Joule
Korrektur = 1,61 Joule
319,52 Joule

Auswertung:

$\frac{1}{2} (T_0 + T_{23}) = 8,3$
 $\sum T_y = 361,4$
369,7
 $-T_0 (n+1) = 10,5$
 $\Delta T = 359,2 \cdot k$
 $= 18,349$

Berechnung von k:

$\log (T_{23} - T_0) = 1,1903$
 $\log (T_{33} - T_0) = 0,9685$
0,2218
 $k = 0,02218 \cdot 2,3026$

$\Delta T_N = T_{23} - T_0 = 15,500$
 $\Delta T' = 18,349$
 $33,849 = \Delta \vartheta$

Wasserwert:

$319,52 : 33,849 = 9,44 \text{ Joule}/\mu\text{V}$

C. Probenherstellung und Messverlauf

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde bei allen festen Systemen das Verfahren der Lösungskalorimetrie angewandt. Zu diesem Zweck wurden jeweils 80 g des entsprechenden Lösungsmittels (Zink oder Zinn) in zylindrische Formen gegossen, die genau in die Reaktionsgefäße passten. Das Ausgießen hatte den Vorteil, dass etwaige Verunreinigungen und die Oxydschicht zurückblieben, ausserdem konnte nur so die erforderliche Menge an Lösungsmittel in kompakter Form im Reaktionsgefäß untergebracht werden.

Die aufzulösenden Reinformetalle oder Legierungen wurden in Blechform (Abb. 5a) am Rührer befestigt. Bei den spröden Proben dagegen wurden die kleinen Stücke (1-2 mm Ø) auf den Glasteller gelegt, der am Rührer angeblasen war (Abb. 5b). Eine Glasscheibe, die in etwa 1 cm Abstand darüber mit Wasserglas-Talkum festgekittet war, verhinderte, dass die Legierungsproben auf dem Lösungsmittel schwammen. Die Proben wurden dann bis zur Erreichung des Temperaturgleichgewichtes über dem flüssigen Lösungsmittel gehalten.

Nach dem Einstellen des Gleichgewichtes zwischen Thermostat und Kalorimeter wurde der Rührer in das Lösungsmittel eingetaucht und mit einem Motor angetrieben, um den Lösungsvorgang zu beschleunigen.

Allen Messreihen voran ging die elektrische Eichung. Da bei allen Messungen eines Systems immer die gleiche Menge an Lösungsmittel verwendet wurde, bleibt demnach die Wärmekapazität der Proben unverändert. Zum Eichen wurden deshalb jedesmal 80 g des entsprechenden Lösungsmittels in den Becher gefüllt (Ausnahme: das flüssige System Cd-Sn). Die Glasspirale mit Heizwendel (Abb. 7) trat dabei an die Stelle des Rührers, so dass die Wärmekapazität bei den Proben und beim Eichen innerhalb der Fehlergrenzen gleich waren.

Um einen angenähert gleichen Temperaturverlauf bei den Eichmessungen und den Proben zu erzielen, lagen die Wattzahlen zwischen 1 und 1,5, die Einschaltzeiten betrugen 150 bis 360 sec. Dabei ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen derselbe Wasserwert, denn dieser hängt ja von der entwickelten Wärmemenge nicht ab.

Bei sehr kleinen Wärmetönungen - etwa ab 50 Joule - kann die Abkühlkonstante k nicht mehr bestimmt werden (s. Abschnitt: Messverlauf). Es gibt nun zwei Möglichkeiten diese Messungen auszuwerten.

1. Mit mittlerem k . Da k eine Apparaturkonstante ist und aus den anderen Messungen auf etwa $\pm 5\%$ bestimmt werden kann, benutzt man den Mittelwert von k aus den anderen Versuchen, um die gesuchte Wärmetönung zu berechnen.
2. Mit dem sogenannten Temperatursprungverfahren. Dazu braucht man Wasserwerte, die einen ähnlichen Verlauf wie die Messungen haben. Die Länge der

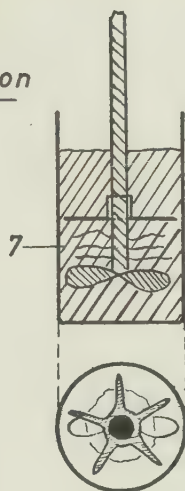
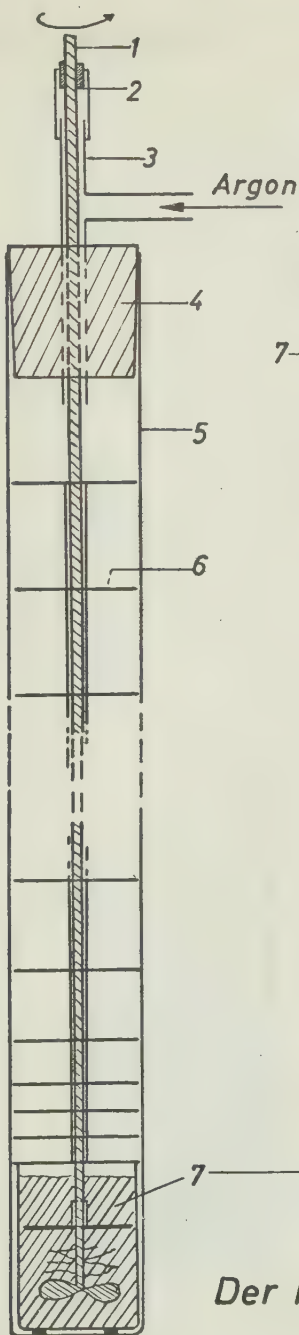


Abb. 5 a

- 1 Glasrührer
- 2 Gummidichtung
- 3 T-Stück
- 4 Gummistopfen
- 5 Oxydationsschutzrohr
- 6 Strahlungsschutz
- 7 Lösungsmittel



Abb. 5 b

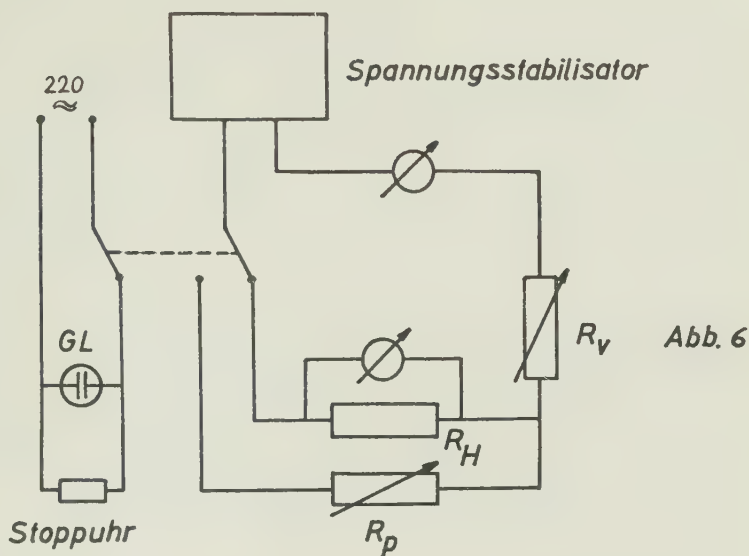
Der Kalorimeterinhalt

a: Anordnung für Bleche

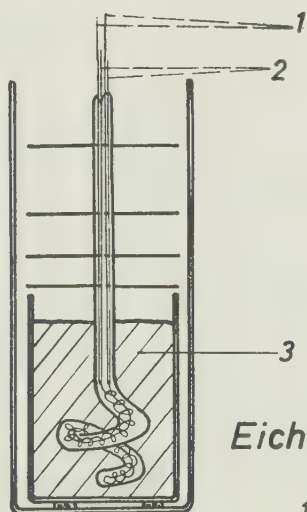
b: " für spröde Proben

Abb. 4

Schaltskizze für Eichmessungen



R_v = Vorwiderstand
 R_H = Heizwiderstand
 (Eichspirale)
 R_p = Parallelwiderstand



Eichspirale

1 Stromdrähte

2 Potentialdrähte

3 flüssiges Eichmetall (Sn, Zn)

Abb. 7

Heizdauer betrug etwa 600 sec, die Wärmetönungen lagen bei ca. 0,07 Watt. Dabei ist es natürlich ebenfalls unmöglich den k-Wert zu bestimmen. Erfahrungsgemäss ist aber $t_{\max}$, die Ablesung im Maximum des Temperaturverlaufes, für die weitere Berechnung zu benützen. Einem bestimmten Wert von $t_{\max}$ kann eine genau berechnete Wärmemenge, die Joulezahl, beim Eichvorgang zugeordnet werden. Daraus lässt sich für die Einheit von $t_{\max}$ die dazugehörige Wärmemenge bestimmen. In unseren Fällen entsprach eine Einheit in der Temperaturerhöhung einer Wärmemenge von 1,7 Joule. Wird nun z.B. bei einer Messung eine Temperaturerhöhung im Maximum von 14 Einheiten beobachtet, würde das einer Wärmetönung von 23,8 Joule entsprechen.

Die Ergebnisse aus beiden Auswertverfahren stimmten jeweils innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dies besagt, dass einerseits k als Apparaturkonstante angesehen werden kann und unabhängig von der Wärmetönung ist, andererseits bei den oben beschriebenen Wasserwerten und Messungen die Wärmeabstrahlung gleich ist und deshalb $t_{\max}$ als entscheidende Grösse benützt werden kann.

Beispiel einer Auswertung mit Temperatursprung:

58	
59	
60	
61	Vorperiode
61	
60	
60	
60	
60	$t_0 = 60$
61	
62	
66	
70	$t_{\max} = 32$ Einheiten
75	
82	
86	entwickelte Wärmemenge: 55,04 Joule
88	
89	Daraus ergibt sich: 1,72 Joule/Einheit
91	
92	← Maximum
91	
91	
91	
90	
:	
:	

Um überprüfen zu können, ob sich der Wasserwert während der Messungen verändert hat, wurden am Schluss einer jeden Messreihe nochmals einige Eichmessungen durchgeführt. Es zeigten sich aber nie systematische Abweichungen; die Ergebnisse von beiden Messreihen stimmten immer innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die Ergebnisse der Eichmessungen sind zu Beginn eines jeden Systems in einer Tabelle zusammengefasst. Bei den einzelnen Messungen wurde nun die Temperatur-Zeit-Kurve aufgenommen (Abb. 3) und nach dem beschriebenen Verfahren ausgewertet. Die dabei erhaltene μV -Zahl wurde mit dem Mittelwert der entsprechenden Wasserwertreihe multipliziert, es ergab sich also dann die gesuchte Joulezahl.

Fehlerbetrachtung

Fehlermöglichkeiten, die von der Auswertmethode herrühren, ergeben sich vor allem daraus, dass die Abkühlungsfunktion nicht rein exponentiell ist. Die Thermoelemente, die isoliert in Bohrungen sitzen, geben ferner nicht genau die mittlere Temperatur der abstrahlenden Oberfläche an, und entlang der Glaseinführung besteht eine restliche Wärmeleitfähigkeit. Diese Abweichungen treten aber bei Messung und Eichung gleichermassen auf, sie sind ohne grosse Bedeutung. Die relativen Fehler sind also klein. Nun soll noch die Möglichkeit für systematische Fehler betrachtet werden. Solche Fehlerquellen sind aus folgenden Gründen denkbar:

1. Fehlerhafte Bestimmung der Joule'schen Wärme bei der Eichung: Durch Messung von Strom und Spannung der Kalorimeter-Heizung mit Messinstrumenten der Güteklasse 0,2 (Hartmann u. Braun) sowie der Zeit t mit einer Stoppuhr, die 1/100 sec registrierte (mehrmals verglichen mit einer Normaluhr) konnte die Joule'sche Wärme auf mindestens 1,0% genau bestimmt werden. Zur Spannungskonstanthaltung diente ein elektronischer Spannungsstabilisator (43). Wegen des Voltmeterstromes und wegen des Spannungsabfalles an den Potentialdrähten wurde die berechnete elektrische Leistung korrigiert. Je nach Wahl von R_H und R_i mussten etwa 0,5-1,0% von der berechneten Leistung abgezogen werden.

$$L = \frac{JU (R_i + R_Z)^2}{R_i (R_i + R_H + R_Z)} \quad \text{gibt dann die korrigierte Leistung an.}$$

(R_H = Widerstand der Heizwendel, R_i = Innenwiderstand des Voltmeters, R_Z = Zuleitungswiderstand).

2. Unterschied zwischen Lösungs- und Eichvorgang: Letzterer sollte eine möglichst getreue Nachbildung des ersteren sein, deshalb wurde auch, wie bereits erwähnt, mit etwa 1,5 Watt geeicht bei Einschaltzeiten von 150-300 sec.

Wie schon mehrfach beobachtet wurde, ist also hieraus kein nachteiliger Unterschied zwischen Eich- und Lösungsvorgang abzuleiten, wenn die Wärme hier nicht mit konstanter Leistung entwickelt wird.

Dass bei endothermen Lösungswärmen derselbe Wasserwert zu verwenden ist wie bei Erwärmungen, wurde schon früher (33) durch Kompensationsmessungen nachgewiesen, bei denen eine endotherme Mischungswärme und eine überkompensierende Joule'sche Wärme gleichzeitig entwickelt wurden.

3. Einflüsse des Lösungsmittels und der aufzulösenden Metalle durch Oxydation, Verdampfung, Verunreinigung oder ungenügende Auflösung: Zink als Lösungsmittel kann in geringen Mengen Sauerstoff enthalten, die einerseits analytisch nicht mehr mit der erforderlichen Genauigkeit nachweisbar sind, andererseits aber ausreichen würden, die Messungen in Aluminium-Systemen wegen der grossen Bildungswärme von Aluminiumoxyd von 800 kJ/g-At zu verfälschen. Deshalb wurden jeweils den 80 g Zink als Lösungsmittel 200 mg Aluminium beigegeben, die den eventuell vorhandenen Sauerstoff von vornherein binden sollten. Im System Cu-Zn wurde dem Lösungsmittel kein Aluminium beigegeben, da obige Fehlerquelle hier nicht zu befürchten war.

Daneben konnten aber im System Cu-Zn Konzentrationsänderungen der aufzulösenden Legierungen durch Aufnahme des Metaldampfes aus dem Lösungsmittel auftreten. Dies wurde mehrmals überprüft (s. Cu-Zn), es konnte aber nie ein derartiger Effekt beobachtet werden.

Unvollständige Auflösung, die bisweilen auftrat, machte sich durch Verfälschung der Abkühlungskonstanten k bemerkbar. Ausserdem bleiben dann meistens noch ungelöste Legierungsteilchen zurück. Durch intensives Rühren wurde der Lösungsvorgang hinreichend beschleunigt, wobei eine Rührwärme nicht nachweisbar war.

Oxydation der Metallproben wurde durch Argon als Schutzgas verhindert, wobei im letzten System (Al-Mg) das Argon ausserdem quantitativ vom Sauerstoff befreit wurde (s. Al-Mg).

D. Ergebnisse der Messungen

I) Die Mischungswärmen im System Cd-Sn (378°)

1) Versuchsbeschreibung und Messergebnisse

Dieses System wurde - wie schon in der Einleitung erwähnt - im Zusammenhang mit dem System Cu-Cd gemessen, da zu diesem die Lösungswärme von Cd(s) in Sn(l) benötigt wurde.

Kleppa hat zwar bei 350° und 450° die Mischungswärme dieses Systems schon ermittelt, aber da er eine Temperatur-Abhängigkeit der Mischungswärme festgestellt hatte, schien es angebracht bei unserer Temperatur von 378° die Messungen zu wiederholen, um die gewünschte Grösse möglichst genau bestimmen zu können.

Die Messungen wurden bei 378°C nach dem von Wittig und Huber (12, 13) beschriebenen Verfahren ausgeführt. Dabei befindet sich das eine flüssige Metall in einem gläsernen Tiegel und das andere in einer darüber angebrachten Glasschüssel (Abb. 5c). Dieses Reaktionsgefäß stand in einem Oxydationsschutzrohr, das genau in das Kalorimeter passte. Nach der Vorperiode wird mit einem Glasrührer der Boden der Glasschüssel zerstossen, so dass das zweite Metall in das erste fliesst und beide mit dem Rührer vermischt werden können.



Abb. 5c

Im Gegensatz zu den festen Systemen, bei denen jeweils 80 g des entsprechenden Lösungsmittels zur Eichung benutzt wurden, bestand hier die Einwaage für die Eichmessungen aus 0,3 Mol. Die Einwaage für die Eichmessungen entsprach einer 50 At-% Cd-Sn entsprechenden Mischung. Das ergibt bei einem Atomgewicht von 112,41 bei Cadmium bzw. 118,70 bei Zinn eine Becherfüllung von 16,86 g Cd und 17,81 g Sn, zusammen also 34,67 g. Diese Massnahme führt zum richtigen Wasserwert, denn wie bereits untersucht wurde, hängt dieser nur von der Anzahl der Grammatome ab, nicht aber vom verwendeten Metall (33). Deshalb resultiert hier im Mittel ein Wert von 9,51

$(\mu\text{V}/\text{Joule})^{-1}$ im Gegensatz zu 10,22 $(\mu\text{V}/\text{Joule})^{-1}$ mit 80 g Sn als Becherfüllung bei derselben Temperatur (s. Cu-Cd).

Es wurden folgende Eichmessungen durchgeführt mit Einschaltzeiten zwischen 120 und 160 sec und Leistungen zwischen 2 und 5 Watt. Die gemessenen Wasserwerte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

W	Q (J)	W - $\bar{W}$	
9,53	447,3	0,02	
9,54	353,6	0,03	
9,54	537,7	0,03	
9,50	246,0	-0,01	
9,44	319,5	-0,07	$m_e = \pm 0,04$
9,51	318,4	0,00	$= 0,5\%$
9,52	637,2	0,01	$m_m = \pm 0,01$
9,46	232,7	-0,05	$\bar{W} = 9,51 \pm 0,06 \text{ (J/}\mu\text{V)}$
9,48	373,3	-0,03	
9,54	732,8	0,03	

Als Metalle wurden verwendet Cadmium (rein, in Stangen von Riedel de Häen) und Zinn (rein, in Stangen, ebenfalls von Riedel de Häen).

Es wurden 21 Messungen der Mischungswärmen bei 378°C im Bereich von 5 bis 95 At-% Zinn ausgeführt, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Die Lage der Messpunkte geht aus Figur 8 hervor.

Durch Ausgleichsrechnung ergibt sich für die ξ -Funktion folgende Formel:

$$\xi = 8871 - 2000x + 3144 e^{-6,598x} \quad \text{Joule/g-At} \quad (1)$$

Wegen $H^M = \xi x(1-x)$ erhält man daraus für die integralen Mischungswärmen

$$H^M = 8871x - 10871x^2 + 2000x^3 + 3144x(1-x) e^{-6,598x} \quad \text{Joule/g-At} \quad (2)$$

Die Mischungswärmen sind also positiv (endotherm).

Tabelle 2

Die Mischungswärmen im System Cd-Sn

Nr.	a	b	c	d	e	f	g
1	0,9500	0,0150	0,2849	0,2999	101,1	337,2	7099
2	0,9000	0,0300	0,2701	0,3001	191,7	638,8	7098
3	0,8800	0,0360	0,2640	0,3000	224,9	750,1	7096
4	0,8494	0,0451	0,2544	0,2995	276,6	923,6	7222
5	0,8001	0,0600	0,2401	0,3001	350,4	1167,6	7302
6	0,7703	0,0689	0,2303	0,2992	385,2	1287,2	7276
7	0,7272	0,0809	0,2141	0,2950	432,6	1466,6	7396
8	0,6999	0,0901	0,2101	0,3002	466,3	1553,4	7397
9	0,6484	0,1051	0,1938	0,2989	513,4	1717,8	7538
10	0,5999	0,1201	0,1801	0,3002	549,6	1830,8	7628
11	0,5498	0,1351	0,1650	0,3001	579,8	1932,2	7807
12	0,4998	0,1502	0,1501	0,3003	602,4	2005,8	8023
13	0,4909	0,1479	0,1426	0,2905	584,5	2011,8	8051
14	0,4486	0,1651	0,1343	0,2994	632,7	2018,7	8160
15	0,4000	0,1800	0,1200	0,3000	604,7	2015,7	8399
16	0,3017	0,2099	0,0907	0,3006	548,3	1823,9	8660
17	0,2499	0,2251	0,0750	0,3001	510,3	1700,4	9074
18	0,2002	0,2401	0,0601	0,3002	446,9	1488,6	9288
19	0,1498	0,2549	0,0449	0,2998	383,1	1277,7	10029
20	0,1004	0,2699	0,0301	0,3000	276,4	921,3	10203
21	0,0503	0,2851	0,0151	0,3002	151,4	504,4	10552

a = x_{Sn}

b = Grammatom Cadmium

c = Grammatom Zinn

d = Summe der Grammatome

e = gemessene Wärmetönung in Joule

f = Mischungswärme pro Grammatom in Joule

g = $H^M/x(1-x) = \xi$

Tabelle 2

x(Sn)	$\xi_{\text{gem.}}$	$\xi_{\text{ber.}}$	E_1	$H^M_{\text{gem.}}$	$H^M_{\text{ber.}}$	E_2
0,0000	--	12015	--	--	--	--
0,0503	10552	11071	-481	504,4	529,0	-24,6
0,1004	10203	10323	-120	921,3	947,3	-26,0
0,1498	10029	9771	+258	1277,7	1248,6	+29,1
0,2002	9288	9317	- 29	1488,6	1494,0	- 5,4
0,2499	9074	8927	+147	1700,4	1688,9	+11,5
0,3017	8660	8707	- 47	1823,9	1833,1	- 9,2
0,4000	8399	8307	+ 92	2015,7	1992,0	+23,7
0,4486	8160	8140	+ 20	2018,7	2016,0	+ 2,7
0,4909	8051	8015	+ 36	2011,8	2002,8	+ 9,0
0,4998	8023	7990	+ 33	2005,8	1995,3	+10,5
0,5498	7807	7857	- 50	1932,2	1947,5	-15,3
0,5999	7628	7733	-105	1830,8	1854,9	-24,1
0,6484	7538	7619	- 81	1717,8	1740,9	-23,1
0,6999	7397	7503	-106	1553,4	1575,7	-22,3
0,7273	7396	7442	- 46	1466,6	1475,8	- 9,2
0,7703	7276	7350	- 74	1287,2	1303,9	-16,7
0,8001	7302	7287	+ 15	1167,6	1167,0	+ 0,6
0,8494	7222	7182	+160	923,6	923,2	+ 0,4
0,8800	7096	7121	- 25	750,1	755,5	- 5,4
0,9000	7098	7079	+ 19	638,8	637,3	+ 1,5
0,9500	7099	6977	+122	337,2	337,0	+ 0,2
1,0000	--	6875	--	--	--	--

$$E_1 = \xi_{\text{gem.}} - \xi_{\text{ber.}}$$

$$m_e = \pm 150; \quad m_m = \pm 100$$

$$E_2 = H^M_{\text{gem.}} - H^M_{\text{ber.}}$$

$$m_e = \pm 16; \quad m_m = \pm 4$$

Mit Hilfe der thermodynamischen Formeln für die Ableitung von partiellen Grössen aus den integralen Werten

$$H_{Cd}^M = H^M - x dH^M/dx \quad (3)$$

$$H_{Sn}^M = H^M + (1-x) dH^M/dx \quad (4)$$

erhält man schliesslich für die partiellen Mischungswärmen folgende Ausdrücke:

$$H_{Cd}^M = 10871x^2 - 4000x^3 + 3144(3,598x^2 + 6,598x^3) e^{-6,598x} \text{ J/g-At} \quad (5)$$

$$H_{Sn}^M = 8871 - 21742x + 1687x^2 - 4000x^3 + 3144(1 - 4,598x - 3x^2 + 6,598x^3) e^{-6,598x} \text{ J/g-At} \quad (6)$$

Die nach den Formeln (1), (2), (5) und (6) berechneten äquidistanten Werte von ξ , der integralen und partiellen Mischungswärmen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Der Verlauf dieser Funktionen ist in Figur 7 dargestellt. Das Maximum der Mischungswärme liegt bei $x = 0,447$ und beträgt 2021 J/g-At .

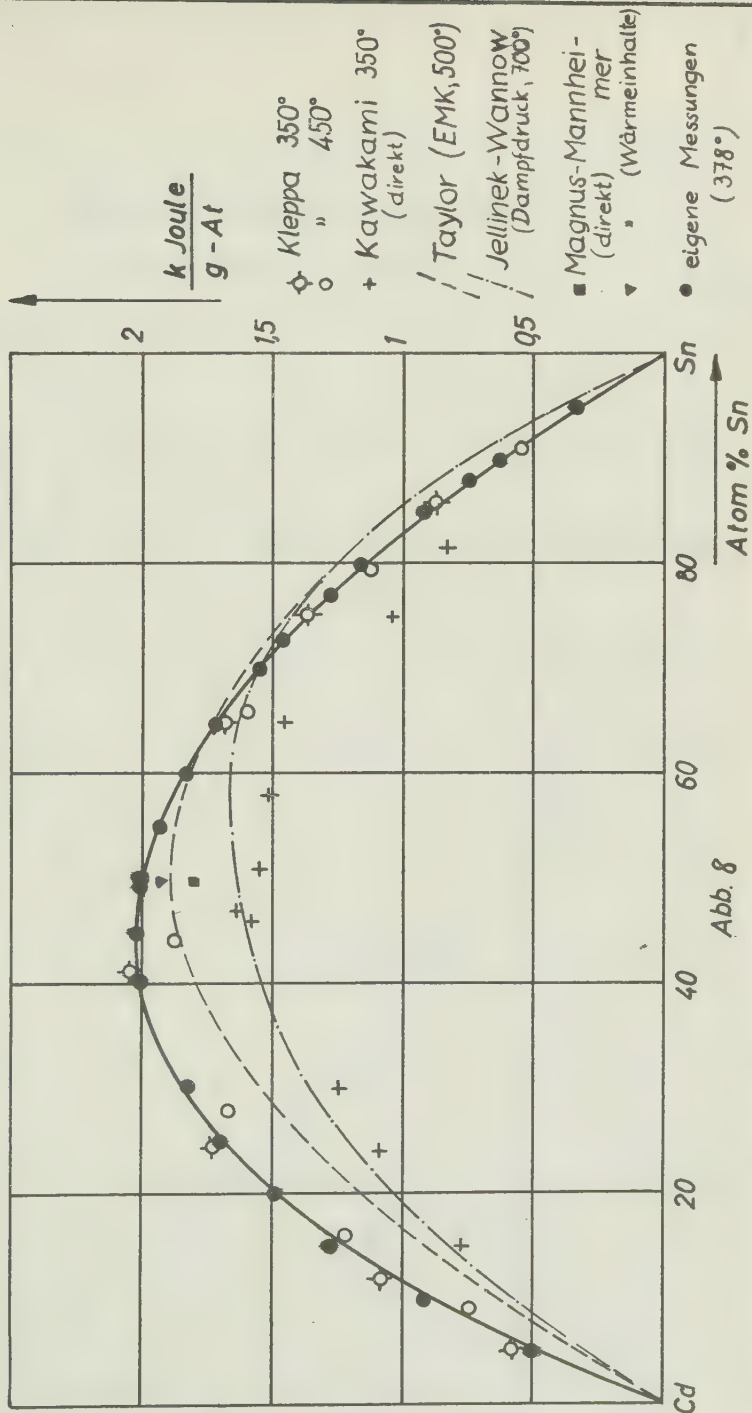
Tabelle 4

Äquidistante ausgeglichene Werte der ξ -Funktion, der integralen und partiellen

Mischungswärmen H^M bzw. H_{Cd}^M und H_{Sn}^M in J/g-At

$x(\text{Sn})$	ξ	H^M	H_{Cd}^M	H_{Sn}^M
0,0	12071	0	0	12071
0,1	10311	928	175	7700
0,2	9326	1492	571	5178
0,3	8716	1838	1093	3552
0,4	8301	2003	1715	2512
0,5	7989	1993	2425	1574
0,6	7732	1856	3215	947
0,7	7503	1575	4086	503
0,8	7287	1170	4998	205
0,9	7079	637	5952	51
1,0	6875	0	6875	0

Mischungswärme im System Cd-Sn bei 378°



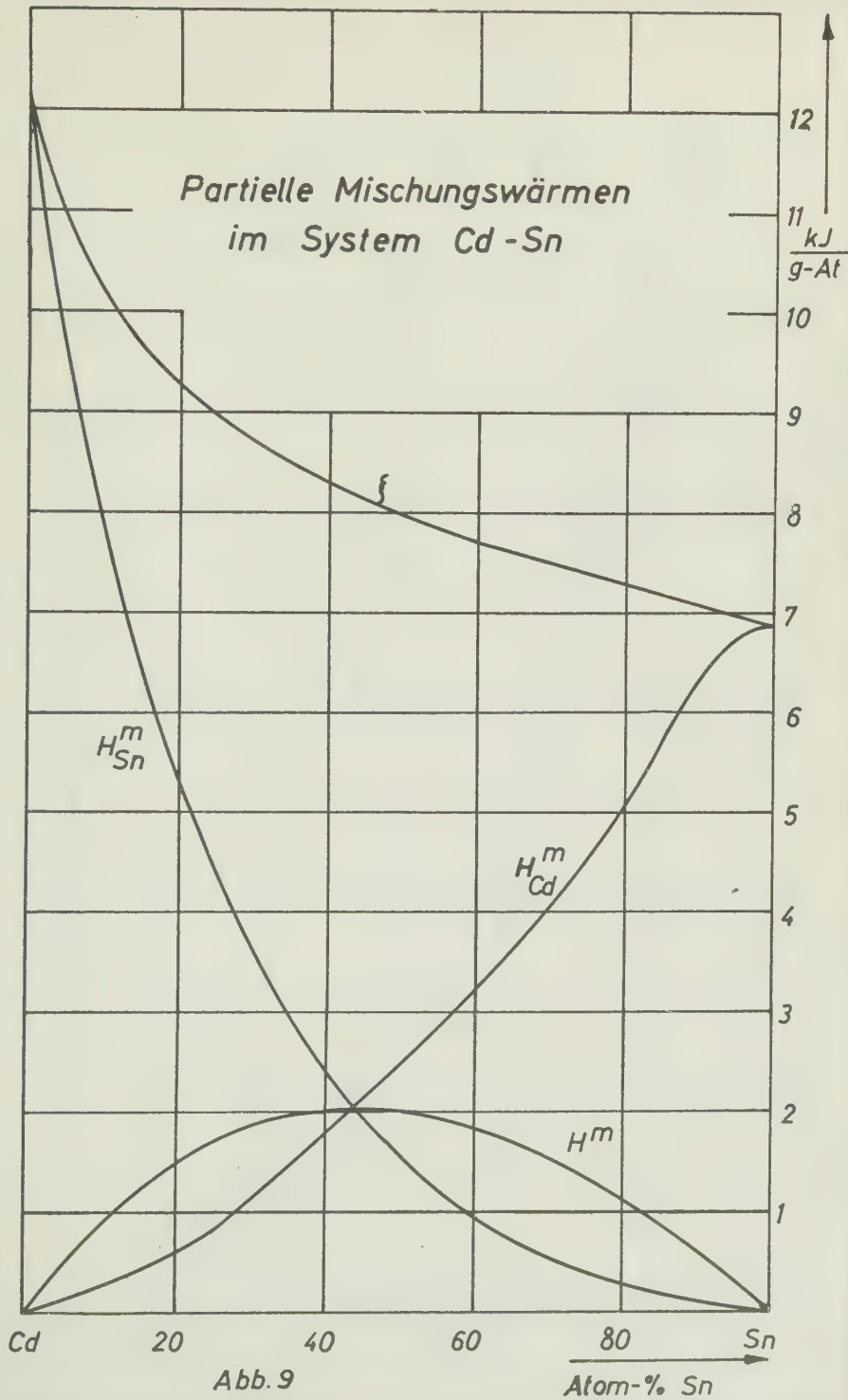
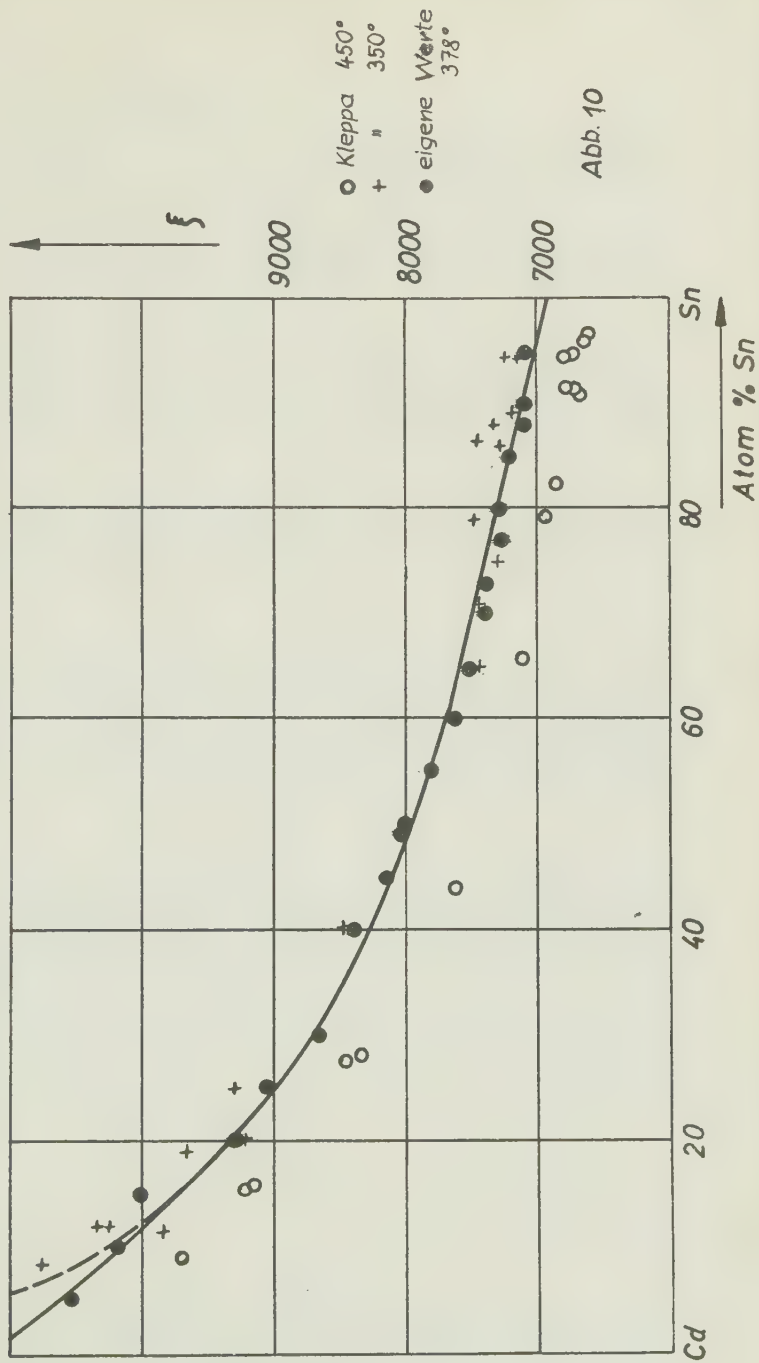


Abb. 9

Die ξ -Funktion des Systems Cd-Sn



2) Vergleich mit Literaturwerten

Die Mischungswärmen der flüssigen Cd-Sn-Legierungen sind von einer Reihe von Beobachtern erhalten worden oder lassen sich aus deren Messdaten berechnen.

Die besten Übereinstimmungen mit unseren Messergebnissen zeigen die Werte von Kleppa (20). Kleppa findet eine Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen, und zwar steigen die Werte mit fallender Temperatur. Kleppa hat zwei Messreihen bei 350° und 450°C ausgeführt.

Unsere Werte würden darnach (nach Kleppa) einer Messtemperatur von etwa 360° entsprechen. Weitere Messungen in unserem Labor bei anderen Temperaturen sollen endgültig Aufschluss über die Temperatur-Abhängigkeit der Mischungswärmen im System Cd-Sn geben.

Durch direkte Vereinigung der Komponenten im Kalorimeter bei 350°C erhielt Kawakami die in Abb. 8 als Kreuze eingetragenen Werte (17). Sie streuen ziemlich stark und liegen erheblich (etwa 20% im Durchschnitt) unterhalb unserer Messkurve.

In ähnlicher Weise bestimmten Magnus und Mannheimer (28) den durch ein Viereck gekennzeichneten Wert. Diese Beobachter ermittelten die Mischungswärme bei derselben Konzentration auch aus dem Wärmeinhalt der Legierung zwischen Raumtemperatur und einer Temperatur von etwa 20° oberhalb des Schmelzpunktes (Dreieck). Beide Werte liegen näher an unseren Ergebnissen, aber doch um etwa 10% zu tief.

EMK-Messungen wurden von Elliot und Chipmann bei 500°C (6) von Taylor (39) und von Mellgren (30) bei derselben Temperatur durchgeführt. Dabei stimmen die Ergebnisse von Mellgren ganz gut mit diesen beiden Beobachtern überein, aber sie streuen etwas stärker. In der Abb. 8 ist die Kurve eingetragen, die aus Taylors Messungen erhalten wird.

Wie bei allen EMK-Messungen, gehen auch Elliot und Chipmann von der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung aus.

$$\Delta \bar{H} = -ZF [E - T (\partial E / \partial T)]$$

Dabei erhalten sie die Entropieänderung S_{Cd} über den Temperaturkoeffizienten des Zellenpotentials

$$\Delta \bar{S}_{Cd} = S_{Cd} - S_{Cd}^0 = 2 F (\partial E / \partial T)$$

Das zweite Glied für die erste Gleichung liefert die Änderung der freien Energie (hier zum Unterschied von F, der Faradaykonstanten, mit G bezeichnet).

Es gilt:

$$\Delta G_{\text{Cd}} = G_{\text{Cd}} - G_{\text{Cd}}^0 = -(2FE) = RT \cdot \ln \cdot a_{\text{Cd}}$$

Damit erhalten die beiden Autoren zusammen mit ΔS_{Cd} die partielle molare Mischungswärme von Cd. Die Integration der Gibbs-Dehum-Beziehung

$$\Delta \bar{H}_{\text{Sn}} = \Delta H_{\text{Cd}} (1-x)/x + \int_x^{1-x} \frac{\Delta \bar{H}_{\text{Cd}} \cdot dx}{x} \quad (x = \text{g-Atom Cd})$$

liefert die partielle molare Mischungswärme des Zinns. Damit ist auch die integrale Mischungswärme bekannt, denn es gilt:

$$H^{\text{m}} = (1-x)\bar{H}_{\text{Sn}} + x\bar{H}_{\text{Cd}}$$

Taylor berechnete u.a. aus der Temperaturabhängigkeit der EMK die partiellen Mischungswärmen. Durch Integration erhält man die in Abb. 8 eingetragene Kurve.

Am System Cd-Sn wurden ferner auch eine Reihe von Dampfdruckmessungen der flüchtigen Komponente durchgeführt, und zwar von Jellinek und Wannow (16), Burmester und Jellinek sowie Jellinek und Mosner. Jellinek und Wannow arbeiteten mit der Mitführungsmethode (Stickstoff als Trägergas) bei einer Temperatur von 700°C und berechneten die partiellen molaren Mischungswärmen. Die Integration dieser Werte führt zu der in Abb. 8 gezeichneten Kurve.

Sie liegt im Vergleich zu unseren Werten auf den ersten Blick noch niedriger als die Werte aus den EMK-Messungen. Da aber nach Kleppa eine Temperaturabhängigkeit der Mischungswärmen zu erwarten ist, würden die Werte bis etwa 50 Atom-% eher noch zu hoch liegen. Ab 50 Atom-% sind die Werte - wenn die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt wird - auf jeden Fall zu hoch. Dasselbe gilt für die Werte von Taylor. Die Messungen von Kawakami liegen bestimmt tief, denn für die Messtemperatur von 350° müssten sie im Maximum um ca. 0,5 kJ grösser sein.

II) Die festen Systeme

1. Cu-Cd (378°)

Das Zustandsdiagramm dieses Systemes ist gut bekannt. Es beruht vor allem auf sorgfältigen thermischen und mikroskopischen Untersuchungen von C. H. M. JENKINS und D. HANSEN.

Die Zusammensetzung Cu_4Cd_3 tritt erst nach längerem Tempern bei 450°-500° auf. Das Maximum der Liquiduskurve wurde zuerst für eine Zusammensetzung Cu_2Cd_3 gehalten, während die Struktur der γ -Phase früher als δ -Phase bezeichnet wurde. Sie beruht aber nach den neuesten Ergebnissen auf der Zusammensetzung Cu_5Cd_8 (D 8₂).

Die Existenzbereiche aller vier intermetallischen Phasen wurde durch Röntgenuntersuchungen bestätigt. Cu_2Cd und CuCd_3 scheinen sehr enge Homogenitätsbereiche zu besitzen (10).

1a) Herstellung und Prüfung der Legierungen

Der Herstellung der Cu-Cd-Legierungen stellten sich einige Schwierigkeiten in den Weg. Ursache dafür war, dass der Schmelzpunkt des Kupfers erheblich über dem Siedepunkt des Cadmiums liegt. Da aber alle Proben zwischen 40 und 74 At-% Cadmium lagen und bei der Legierungsherstellung nie mehr als 100° über den Liquidus erhitzt wurde, blieb die Schmelztemperatur in den meisten Fällen unter 700° und somit wenigstens unterhalb des Siedepunktes des Cadmiums. Es liessen sich aber trotzdem relativ hohe Verdampfungsverluste an Cadmium von durchschnittlich 10% nicht vermeiden.

Die Legierungen wurden aus Kupfer (elektrolytisch hergestellt) der Firma Merk u. Co. und aus Cadmium (rein, in Stangen) der Firma Riedel de Häen hergestellt. Sie wurden mit Argon als Schutzgas in Degussit-Tiegeln zusammengeschmolzen und mit einem Sinterkorundstab mehrmals kräftig bis zum Erstarren gerührt. Innerhalb von 2-3 Stunden wurden die Proben auf die Versuchstemperatur von 380° abgekühlt und dort mehrere Stunden getempert.

Tabelle 5

Zusammensetzung der Cu-Cd-Legierungen

Nr.	a	b	c	d	e	f	g	h
1	25,286	24,578	49,864	46,624	54,23	45,77	67,71	32,29
2	34,164	38,440	72,604	67,372	50,71	49,29	64,54	35,46
3	30,342	37,178	67,520	60,806	49,90	50,10	63,79	36,21
4	25,057	37,529	62,586	53,456	46,87	53,13	60,96	39,04
5	23,073	37,724	60,797	54,574	44,11	55,89	57,24	42,76
6	16,666	35,248	51,914	41,473	40,19	59,81	54,31	45,69
7	16,293	36,769	53,062	45,230	36,02	63,98	49,90	50,10
8	12,935	33,317	46,252	42,159	30,68	69,32	43,92	56,08
9	15,438	42,665	58,103	52,844	29,23	70,77	42,21	57,79
10	10,880	48,187	49,067	38,061	28,59	71,41	41,45	58,55
11	14,143	41,659	55,875	50,875	27,80	72,20	40,52	59,48
12	9,819	27,925	37,744	36,689	26,76	73,24	39,26	60,74
13	10,965	35,045	46,010	42,667	25,70	74,30	37,96	62,04
14	7,187	23,046	30,233	28,989	24,79	75,21	36,83	63,17
15	11,696	41,267	52,963	50,975	22,94	77,06	34,51	65,49
16	7,533	42,131	49,664	42,325	17,80	82,20	27,70	72,30
17	7,132	43,395	50,527	45,725	15,60	84,40	24,63	75,37

a = Gramm Kupfer

b = Gramm Cadmium

c = Einwaage

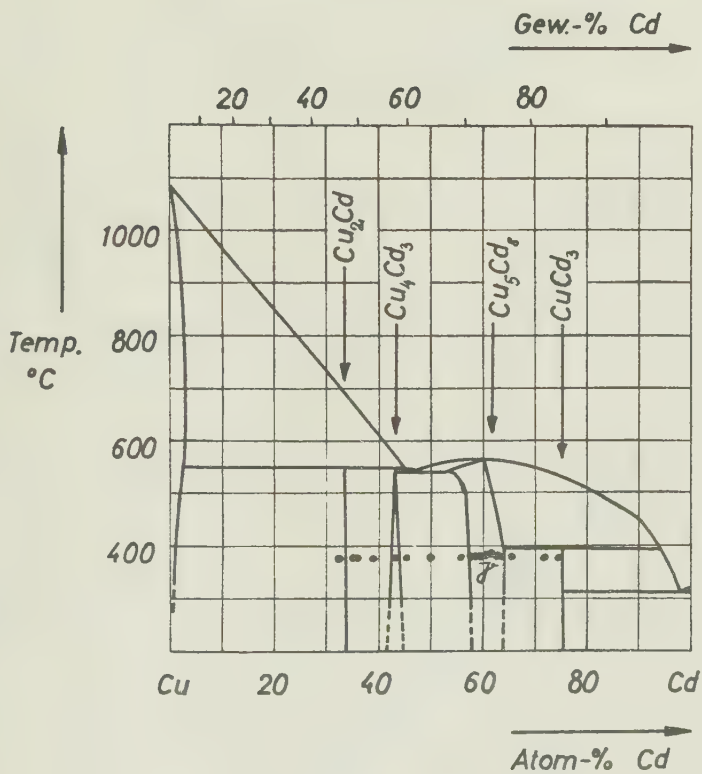
d = Auswaage

e = Gewichts-% Kupfer

f = Gewichts-% Cadmium

g = Atom-% Kupfer

h = Atom-% Cadmium



Zustandsdiagramm Cu-Cd

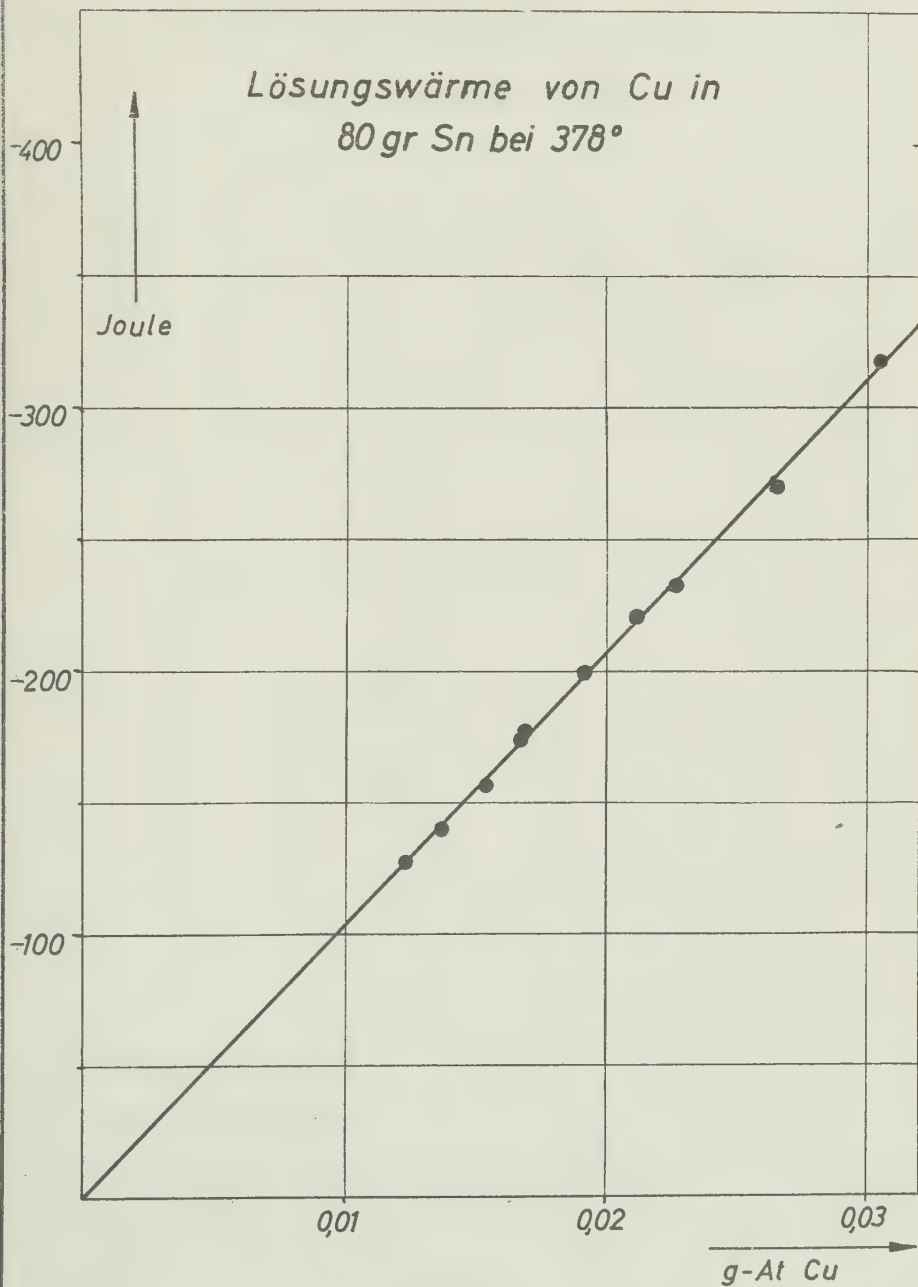


Abb. 12

Tabelle 6

Bestimmung der Wasserwerte

Eichfüllung 80 g Sn; Temperatur 378°

a	b	c	
10,25	203,7	+0,03	$m_e = \pm 0,04 = 0,4\%$
10,22	254,5	0,00	$m_m = \pm 0,02$
10,17	354,1	-0,05	$W = 10,22 \pm 0,04 \text{ (Joule/}\mu\text{V)}$
10,20	402,5	-0,02	$a = \text{gemessener Wasserwert}$ in Joule/ μV
10,20	298,6	-0,02	$b = \text{entwickelte Wärmemenge}$ in Joule
10,20	337,4	-0,02	
10,31	369,0	+0,09	$c = W - \bar{W}$

Tabelle 7

Bestimmung der Lösungswärme von Cu in Zinn bei 378°C

Nr.	a	b	c	d	e
1	0,780	0,01228	127,3	10,37	-0,01
2	0,875	0,01376	139,3	10,12	-0,26
3	0,980	0,01542	157,6	10,22	-0,16
4	1,065	0,01676	173,1	10,33	-0,05
5	1,072	0,01687	177,1	10,50	+0,12
6	1,214	0,01910	198,9	10,42	+0,04
7	1,347	0,02120	222,0	10,47	+0,09
8	1,433	0,02255	233,8	10,37	-0,01
9	1,687	0,02655	270,3	10,18	-0,20
10	1,937	0,03048	318,8	10,46	+0,08

a = Menge Kupfer in Gramm

b = Anzahl der Grammatome

$$m_e = \pm 0,14$$

c = gemessene Wärmemenge in Joule

$$m_m = \pm 0,04$$

d = Lösungswärme pro Grammatom in kJ

$$e = E - \bar{E}$$

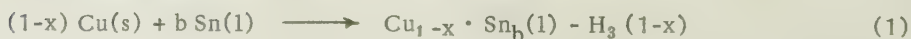
Die Probe Nr. 5, die der Zusammensetzung Cu_4Cd_3 entsprach, wurde ausserdem 2 Tage lang bei 380° getempert und dann von dieser Temperatur in Wasser abgeschreckt. Durch die Verdampfungsverluste an Cadmium stimmte natürlich die eingewogene Zusammensetzung nie mit der aus der Auswaage berechneten Konzentration überein. Die Gewichts Differenz zwischen Ein- und Auswaage wurde nun vom eingewogenen Cadmiumgewicht abgezogen und so die neue Zusammensetzung errechnet. Ausserdem wurden die meisten Legierungen analysiert und die Ergebnisse aus der Analyse mit denen der neu berechneten Konzentration verglichen. (W. T. Hall, Analytical Chemistry, Vol. II, New York). Der Unterschied der beiden Ergebnisse betrug nie mehr als 0,3% und durch die Annahme, dass die Gewichtsverluste nur durch Verdampfen des Cadmiums entstanden sind, können demnach keine wesentlichen Fehler eingeführt werden.

Ausserdem wurde von jeder Legierung ein Schliffbild angefertigt; auf diese Weise wurde vor den Messungen festgestellt, dass die verwendeten Proben keine Grob- und Feinsäigerung zeigten und jedenfalls in dieser Beziehung dem thermischen Gleichgewicht entsprachen. Als Ätzmittel diente ein Gemisch von 5 Teilen NH_4OH , 5 Teilen H_2O und 3-10 Teilen 3proz. H_2O_2 .

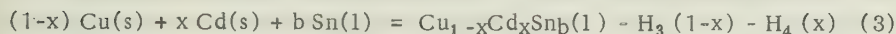
1b) Die Lösungswärme der Randkomponenten in flüssigem Zinn bei 378°

Auch in diesem System benötigt man zur Bestimmung der Bildungswärme die Lösungswärme der Randkomponenten als Hilfsgrösse. Vorversuche zeigten, dass sich bei 378° flüssiges Zinn am besten als Lösungsmittel eignet. Versuche mit Cadmium als Lösungsmittel schlugen fehl. Dieses Verfahren - wie es Kleppa anwendet, um die Bildungswärme zu bestimmen - wäre zwar methodisch einfacher gewesen, es konnte aber hier nicht benutzt werden, da die Lösungsgeschwindigkeit von Kupfer zu gering war, um die Messungen auswerten zu können. Es wurden nun von Zinn jeweils Blöcke von $80 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ nach der bereits beschriebenen Methode gegossen. Diese Blöcke wurden in das Reaktionsgefäss eingesetzt, während die zu lösenden Proben in Blechform oder als kleine Splitter am Rührer befestigt wurden. Durch Eintauchen des Rührers in das flüssige Zinn wurde der Lösungsprozess eingeleitet.

Der Wert der Lösungswärme von Cadmium in flüssigem Zinn lässt sich bei der Versuchstemperatur (378°) wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Cadmiums (321°) nicht mehr bestimmen. Er muss über die Mischungswärme berechnet werden, worauf später noch eingegangen werden soll. Die Lösungswärme des festen Kupfers wurde in einer besonderen Messreihe in 10 Versuchen bestimmt. Die Auswertung erfolgte wie gewöhnlich mit Ausgleichsrechnung. Diese ergab für die gesuchte Lösungswärme den Wert $10,38 \pm 0,14 \text{ kJ/g-At } (\pm 0,9\%)$. Dabei geht der Lösungsvorgang nach folgender Gleichung vor sich:



Die Lösungswärme der 2. Randkomponente und des mechanischen Gemisches setzen wir nun versuchsweise folgendermassen an:

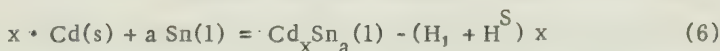
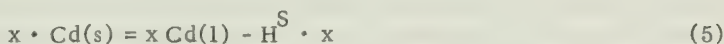
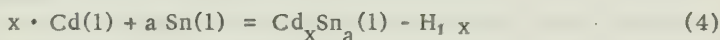


Dabei ist natürlich zu bemerken, dass die Gleichungen (2) und (3) für unsere Versuchstemperatur nur numerische Bedeutung besitzen, denn die Bestimmung der Lösungswärme von reinem Cadmium und des mechanischen Gemenges ist bei 378° nicht mehr möglich. H_4 in Gleichung (2) muss erst noch aus der Bestimmung der Mischungswärme im System Cd(1) - Sn(1) und unter Berücksichtigung der Schmelzwärme des Cadmiums berechnet werden (s. flüssiges System Cd-Sn).

Der Wert 6,88 kJ/g-At für die Lösungswärme des Cadmiums, der über die Mischungswärme Cd-Sn erhalten wird, bezieht sich natürlich auf flüssiges Cadmium. Um die Bildungswärme aus festem Cadmium und festem Kupfer zu erhalten, muss die Schmelzwärme des Cadmiums berücksichtigt werden.

Aus der Beziehung $H^M = \xi/x \cdot (1-x)$ ergibt sich für ξ bei $x \rightarrow 1$ der obenerwähnte Wert von 6,876.

Mit dem Ansatz



erhält man den gewünschten Wert für die Lösungswärme des festen Cadmiums in flüssigem Zinn. H^S ist die Schmelzwärme des Cadmiums und errechnet sich aus den Angaben von Kelley zu 6,40 kJ/g-At. Dieser Wert in die obigen Gleichungen eingesetzt ergibt schliesslich für die Lösungswärme des festen Cadmiums 13,28 kJ/g-At. Dieser obige Ansatz erfüllt in erster Näherung die Anforderungen. Man muss, um genaue Werte zu erzielen, auch noch die Verdünnung berücksichtigen. Der Ansatz für die Mischungswärme lautet mit $x(\text{Sn}) = a/(a+x)$, wobei a die Grammatomanzahl von Zinn bedeutet,

$$\begin{aligned} H^M &= x a / (a+x)^2 (\alpha + \beta a / a+x) = \\ &= \frac{x}{a} (1/(1+\delta))^2 [\alpha + \beta / (1+\delta)] = \\ &= \frac{x}{a} (\alpha / (1+\delta)^2 + \beta / (1+\delta)^3) \end{aligned}$$

als Näherung (Glieder höherer Ordnung entfallen)

$$= \frac{x}{a}(\alpha + \beta - 2\alpha\delta - 3\beta\delta)$$

Das Korrekturglied ist nun $-(2\alpha + 3\beta)$. Seine Grösse soll bestimmt werden. Da der Ansatz $\xi = \alpha + \beta x = 8871 - 2000x$ gilt, ergibt sich daraus für das gesuchte Korrekturglied $-11700 \cdot \delta$, mit $\delta = \frac{x}{a}$.

Die Mischungswärmen können also wie folgt angesetzt werden:

$$H^M = \frac{x}{a}(6871 - 11700\frac{x}{a})$$

Um die endgültige Form zu erhalten, muss noch die Grösse von $\frac{x}{a}$ abgeschätzt werden. Aus den benützten Konzentrationen (x maximal 0,02 g-Atom) ergibt sich dafür etwa der Wert $3 \cdot 10^{-2}$.

Für die Lösungswärme von Cd(s) in Sn(1) erhält man schliesslich

$$H_2 = \frac{x}{a}(6400x + 6871 - 11700\frac{x}{a}),$$

d.h. es muss von den berechneten Werten im Durchschnitt etwa 1-2% abgezogen werden. Dies hat auf den Verlauf der Bildungswärme keinen merklichen Einfluss. Es bedingt nur eine Absolutverschiebung, die die Diskussion nicht beeinträchtigt. Aus diesem Grund wurde auf eine Korrektur verzichtet. Es sollte hier vor allem ein Beispiel gegeben werden, wie die Verdünnung berechnet werden kann. Es können ja auch Fälle eintreten, bei denen diese nicht ohne weiteres vernachlässigt werden kann.

Die Lösungswärme von Cd(s) in Sn(1) muss, wie bereits erwähnt, aus den Mischungswärmen von Cd(1) und Sn(1) und H_{Cd}^S berechnet werden. Die sogenannte partielle Mischungswärme, z.B. eines Bestandteiles A, gibt bekanntlich die Wärmemenge an, die frei wird, wenn ein Grammatom von A einer unendlich grossen Menge Legierungen der Zusammensetzung x zugesetzt wird. In unserem Fall tritt nun Cd an Stelle von A, die Zusammensetzung x entspricht 1, also dem reinen Zinn. Da nun an den Punkten $x = 0$ und $x = 1$ keine Messung der Mischungswärme möglich ist, müssen Randwerte durch Extrapolation berechnet werden. Dies bringt natürlich eine gewisse Unsicherheit für den gesuchten Wert mit sich. Man kann auch von der sog. ξ -Funktion ausgehen, denn bekanntlich geben Anfangs- und Endpunkt der ξ -Kurve die ersten Lösungswärmen der Bestandteile

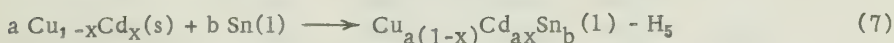
$$\xi(0) = \left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{x=0} = H_A \quad (0)$$

$$\xi(1) = \left(\frac{\partial H}{\partial x}\right)_{x=1} = H_B \quad (1)$$

Bleibt noch zu erörtern, wie stark sich der Endwert ändert, wenn z.B. der letzte Messpunkt sich um ca. $\pm 3\%$ verschiebt. Wie ausgerechnet wurde, hat das fast keinen merklichen Einfluss. Es müssten schon mehrere Punkte eine beträchtliche Abweichung aufweisen, wenn eine Änderung des gesuchten Wertes ausserhalb der Fehlergrenzen auftreten sollte. Etwas grösser würde der Fehlerintervall für $x = 1$ sein, denn die ξ -Kurve steigt mit wachsendem x ziemlich stark an. Einer kleinen Änderung von x entspricht hier schon ein grosser Unterschied im ξ -Wert. Ausserdem stimmt die gemessene mit der berechneten ξ -Funktion nur im Intervall $1 > x > 0,1$ überein. Für $x < 0,1$ müsste ein Zusatzglied aufgestellt werden (s. Abb. 8). Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, dass sich die Abweichungen der gemessenen zu den berechneten ξ -Werten mit steigendem Cd-Gehalt im Durchschnitt vergrössern.

1c) Lösungswärme der festen Mischphasen bei 378° in flüssigem Zinn; Berechnung der Bildungswärmen

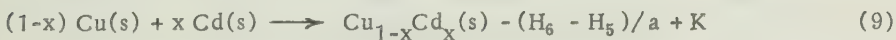
Um die Bildungswärme zu erhalten, muss nun noch die Lösungswärme der einzelnen Legierungen bestimmt werden. Von den 17 Legierungen im Konzentrationsbereich 32,2 bis 75,4 Atom-% Cadmium wurde in mindestens je 3 Versuchen die Lösungswärme bestimmt. Die Ergebnisse der insgesamt 51 Messungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst; die jeweiligen Mittelwerte in Figur 13 eingezeichnet. Der Lösungsvorgang bei den Mischphasen geht nun nach folgender Gleichung vor sich:



Für das entsprechende mechanische Gemisch gilt (vgl. Gleichung (3)):



Durch Kombination der beiden Gleichungen (7) und (8) erhält man schliesslich:



wobei der Ausdruck $(H_6 - H_5)/a$ die gewünschte Bildungswärme H^F ist.

$$H^F = (H_6 - H_5)/a + K \quad (10)$$

wobei a die Grammatomzahl der jeweils aufgelösten Mischphase ist. x ist die Konzentration von Cd; K bedeutet das bereits erwähnte Korrekturglied. Die Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt, ihre Mittelwerte in Figur 14 eingetragen.

Tabelle 8

Die Lösungswärmen der Cu-Cd-Legierungen

Nr.	x (Cd)	a	b	c	d	e
1	0,3239	1,640	0,02067	281,8	13,63	$13,85 \pm 0,24$
		1,236	0,01558	221,4	14,21	
		1,531	0,01930	264,6	13,71	
2	0,3546	1,415	0,01750	250,0	14,29	$14,11 \pm 0,12$
		1,263	0,01561	218,2	13,98	
		1,370	0,01694	238,3	14,07	
3	0,3621	1,384	0,01703	233,7	13,72	$14,13 \pm 0,28$
		2,452	0,03018	432,9	14,36	
		1,570	0,01932	276,6	14,31	
4	0,3904	1,461	0,01768	258,6	14,63	$14,51 \pm 0,13$
		1,993	0,02411	345,0	14,31	
		1,702	0,02060	300,3	14,58	
5	0,4276	1,207	0,01437	217,2	15,11	$14,92 \pm 0,28$
		1,323	0,01576	238,9	15,16	
		1,653	0,01969	285,3	14,50	
6	0,4569	1,625	0,01893	284,4	15,02	$15,18 \pm 0,13$
		1,293	0,01506	228,1	15,14	
		1,226	0,01427	219,3	15,37	
7	0,5010	1,566	0,01779	272,5	15,32	$15,29 \pm 0,07$
		1,281	0,01455	220,8	15,18	
		1,448	0,01646	253,0	15,37	
8	0,5608	1,353	0,01487	232,3	15,62	$15,57 \pm 0,18$
		1,311	0,01442	220,7	15,30	
		1,546	0,01700	268,4	15,79	
9	0,5779	1,318	0,01431	230,7	16,12	$15,86 \pm 0,17$
		1,228	0,01333	209,8	15,74	
		1,451	0,01575	247,6	15,72	
10	0,5855	1,415	0,01542	250,4	16,24	$16,33 \pm 0,06$
		1,136	0,01238	202,4	16,35	
		1,724	0,01879	308,2	16,40	

Nr.	x (Cd)	a	b	c	d	e
11	0,5948	1,471	0,01588	262,9	16,56	$16,71 \pm 0,11$
		1,832	0,01978	333,9	16,88	
		1,653	0,01775	296,6	16,71	
12	0,6074	1,346	0,01444	242,5	16,80	$16,75 \pm 0,21$
		1,147	0,01231	209,3	17,01	
		1,302	0,01396	229,5	16,43	
13	0,6204	1,658	0,01767	290,3	16,43	$16,61 \pm 0,12$
		1,267	0,01350	225,0	16,66	
		1,536	0,01637	273,8	16,73	
14	0,6317	1,746	0,01849	305,3	16,51	$16,58 \pm 0,05$
		1,721	0,01823	303,2	16,63	
		1,893	0,01905	316,2	16,60	
15	0,6549	1,591	0,01669	278,1	16,66	$16,52 \pm 0,31$
		1,471	0,01539	257,2	16,71	
		2,032	0,02127	344,1	16,18	
16	0,7230	1,576	0,01595	257,9	16,17	$16,06 \pm 0,08$
		1,488	0,01505	239,9	15,94	
		1,324	0,01339	215,3	16,08	
17	0,7537	2,221	0,02213	349,6	15,80	$15,92 \pm 0,04$
		2,288	0,02280	363,7	15,95	
		1,979	0,01972	314,1	15,93	

a = Menge der aufgelösten Legierung in Gramm

b = Grammatom Legierung

c = gemessene Wärmemenge in Joule

d = Lösungswärme pro Grammatom Legierung in kJ

e = Mittelwert von d

$$m_e = \pm 0,18$$

$$m_m = \pm 0,04$$

Tabelle 9

Berechnung der Bildungswärmen der Cu-Cd-Legierungen

Nr.	x (Cd)	a	b	c	d	e
1	0,3239	13,85	9,20	-4,65	11,27	-2,58
2	0,3546	14,11	9,09	-5,02	11,36	-2,75
3	0,3621	14,13	9,06	-5,07	11,38	-2,75
4	0,3904	14,51	8,97	-5,54	11,46	-3,05
5	0,4276	14,92	8,84	-6,08	11,56	-3,36
6	0,4569	15,18	8,74	-6,44	11,65	-3,53
7	0,5010	15,29	8,59	-6,70	11,77	-3,52
8	0,5608	15,57	8,38	-7,19	11,93	-3,64
9	0,5779	15,86	8,32	-7,54	11,98	-3,88
10	0,5855	16,33	8,30	-8,03	12,00	-4,33
11	0,5948	16,71	8,26	-8,45	12,03	-4,68
12	0,6074	16,75	8,22	-8,53	12,06	-4,70
13	0,6204	16,61	8,18	-8,43	12,10	-4,51
14	0,6317	16,58	8,16	-8,42	12,13	-4,45
15	0,6549	16,52	8,06	-8,46	12,19	-4,33
16	0,7230	16,06	7,82	-8,24	12,38	-3,68
17	0,7537	15,92	7,72	-8,20	12,47	-3,45

a = Lösungswärme pro Grammatom Legierung; entspricht Spalte e in Tabelle 8

b = Lösungswärme der unlegierten Gemische aus Cu(s) und Cd(l)

c = Bildungswärme der Legierungen Cu(s) und Cd(l) in kJ/g-At

d = Lösungswärme der unlegierten Gemenge aus Cu(s) und Cd(s) gemäss Gleichung (3)

e = Bildungswärme aus Cu(s) und Cd(s) gemäss Gleichung (9)

Lösungswärme der Cu-Cd Legierungen bei 378°

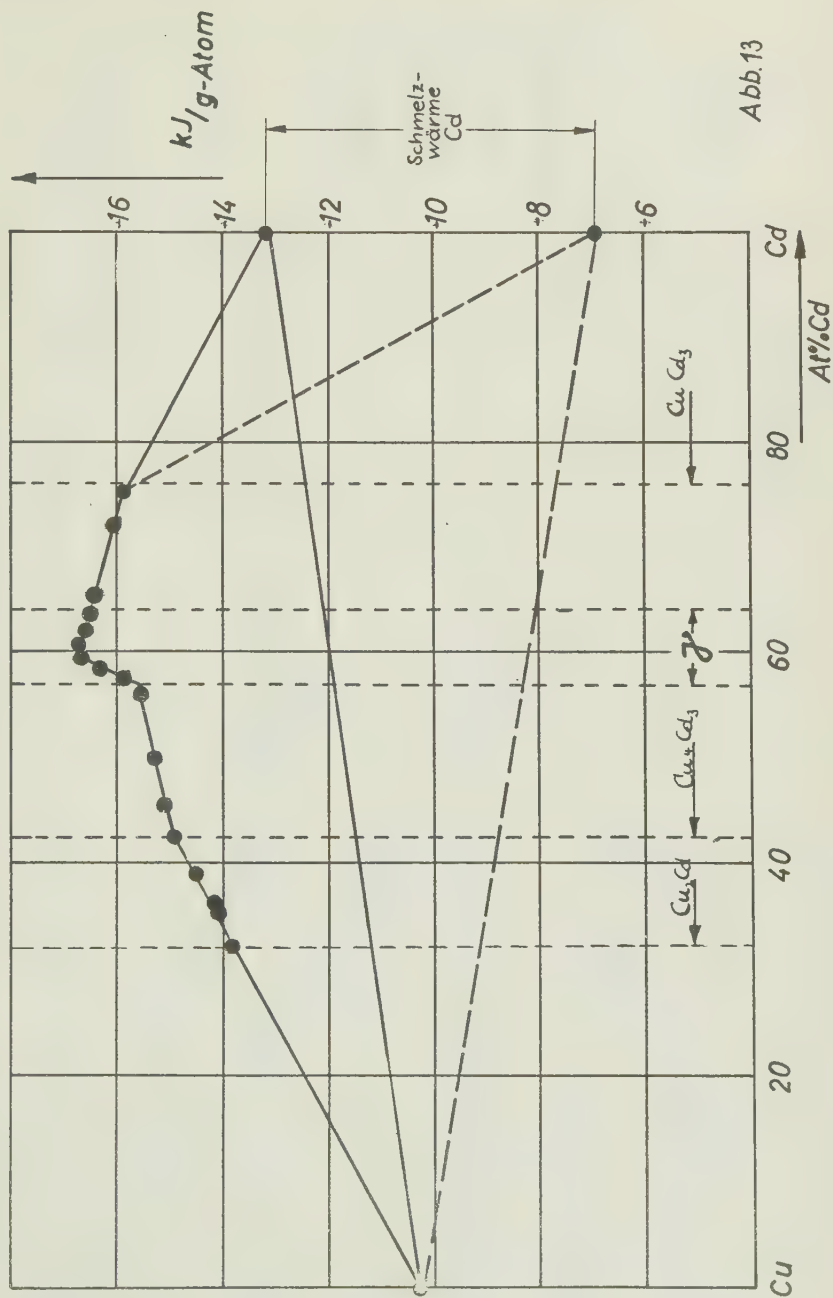
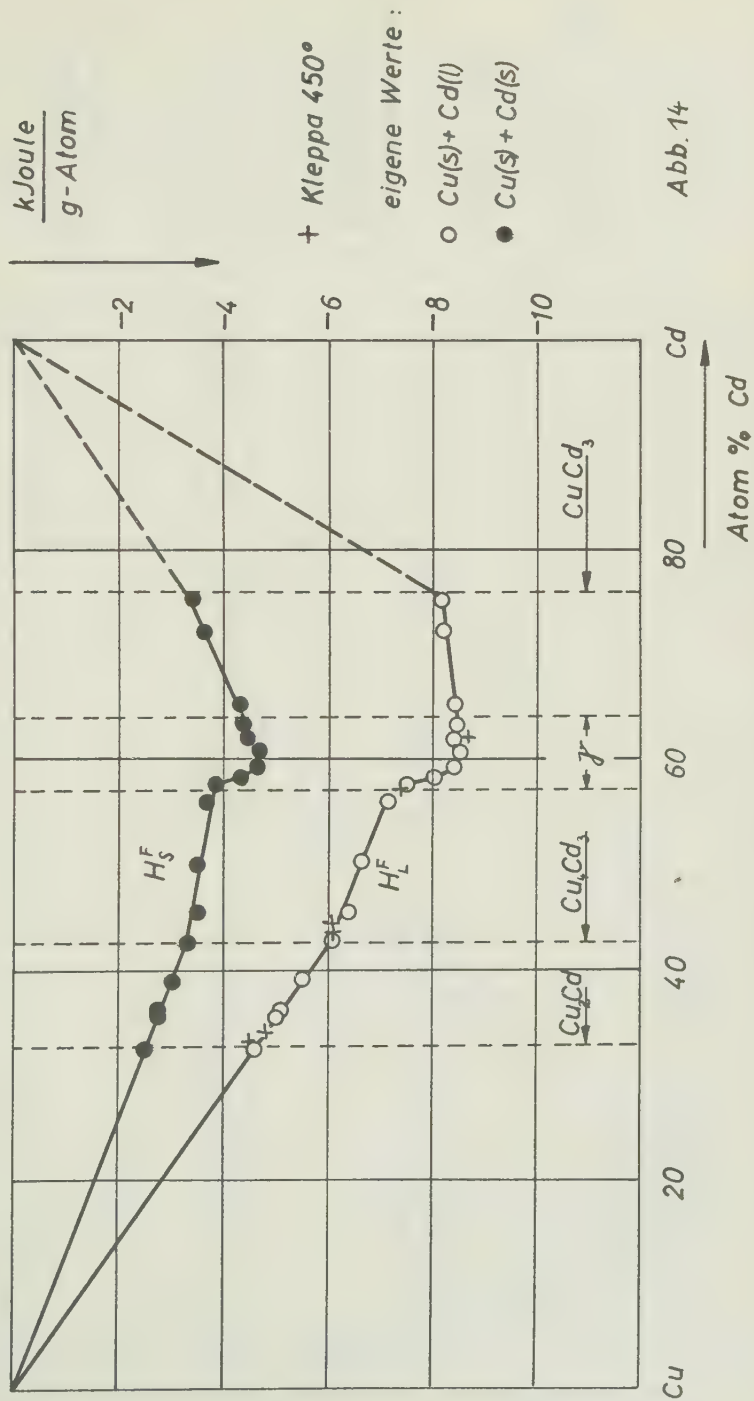
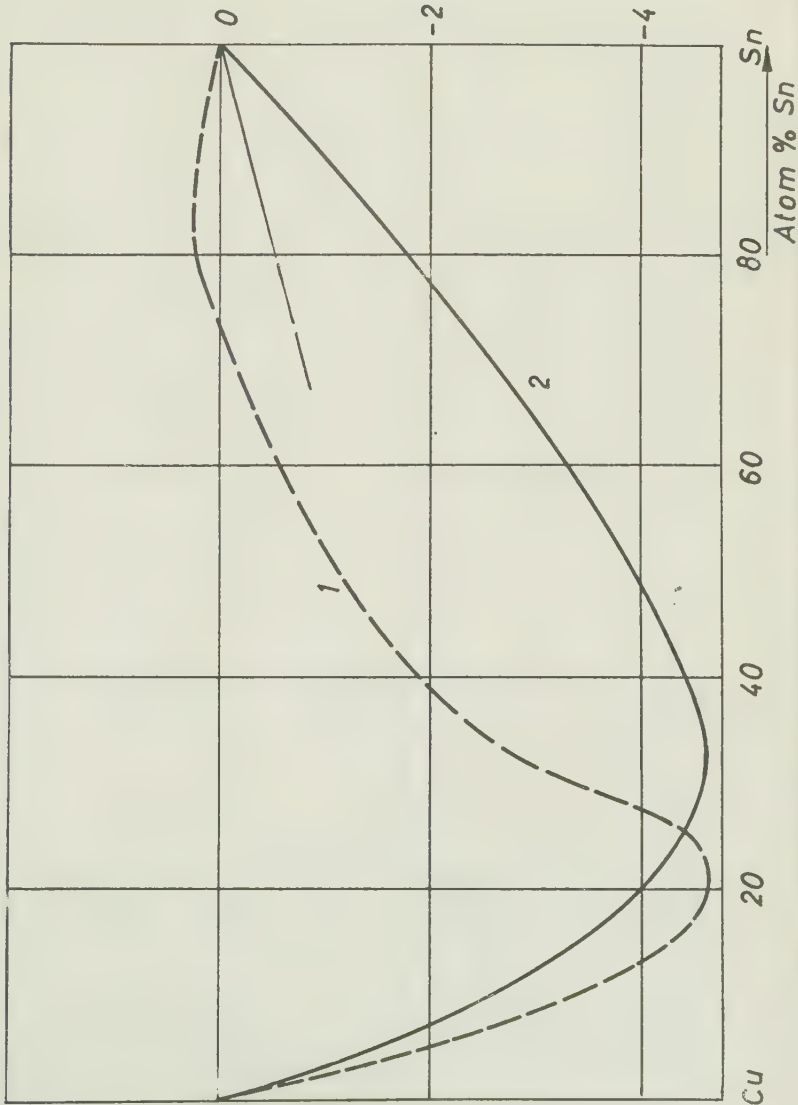


Abb. 13

Bildungswärme im System Cu-Cd bei 378°



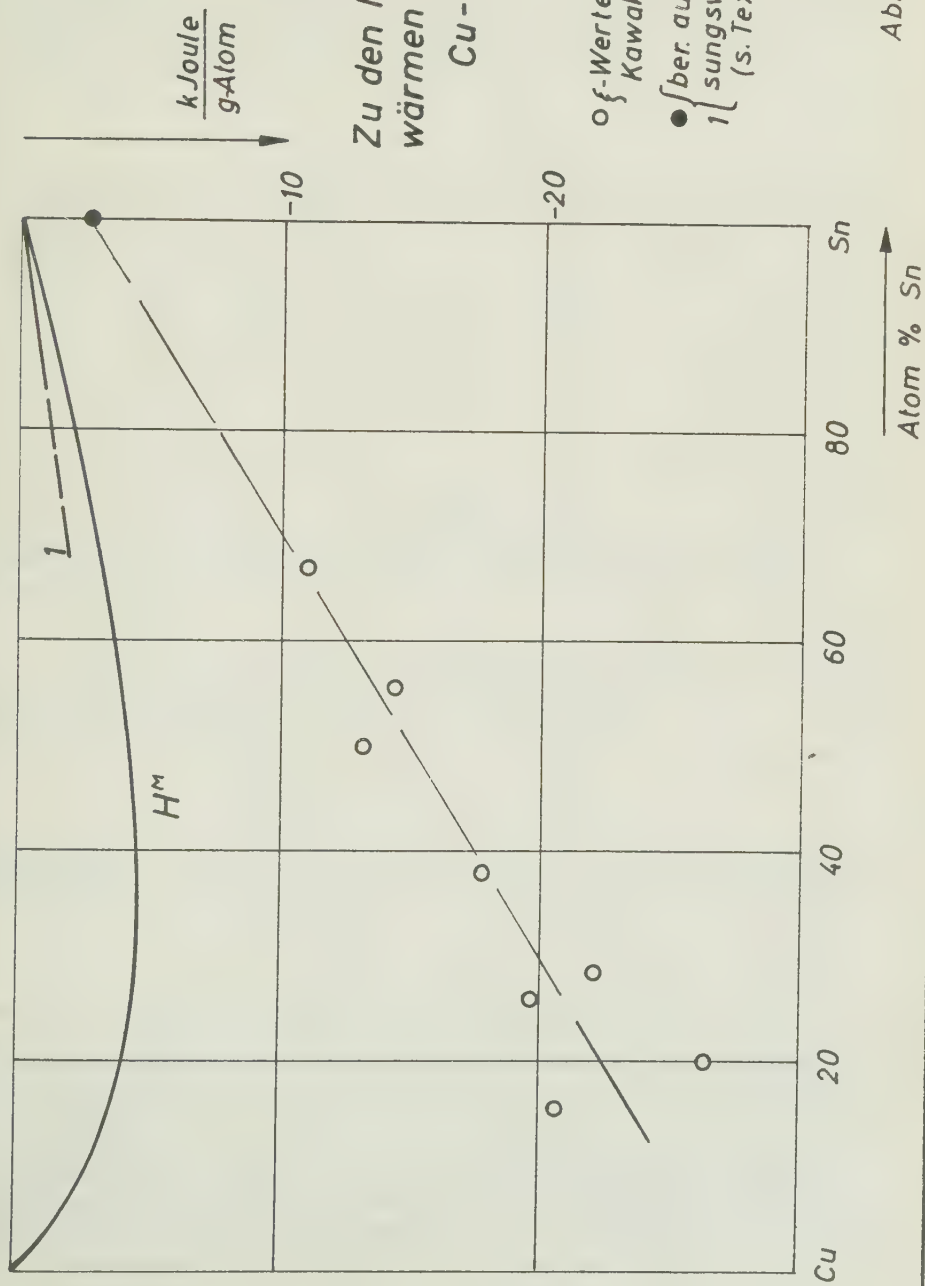


Die Mischungs-
wärmen im
System Cu-Sn

1 Körper Oelsen
(s. Text)

2 Kawakami (direkt)

Abb. 15



Zu den Mischungs-
wärmen d. Systems
Cu-Sn

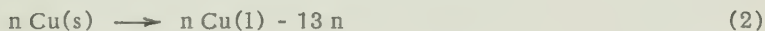
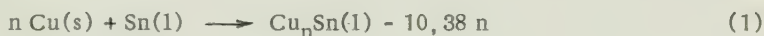
o { Werte, ber. aus
Kawakamis Erg.
● { ber. aus der Lö-
sungswärme
(s. Text I)

1d) Berechnung der Mischungswärme von flüssigem Kupfer und flüssigem Zinn

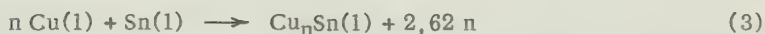
Aus der Lösungswärme des festen Kupfers in flüssigem Zinn lässt sich unter Berücksichtigung der Schmelzwärme des Kupfers die Mischungswärme für hohe Konzentrationen des Zinns berechnen. Aus den Daten von Kelley ergibt sich eine Schmelzwärme des Kupfers zu

$$H_{\text{Cu}}^{\text{S}} = 12,98 \pm 0,4 \text{ kJ/g-Atom}$$

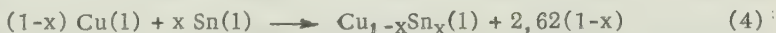
Mit Gleichung (1) für die Lösungswärme von Cu(s) in Sn(1) und Gleichung (2) für die Schmelzwärme erhält man:



$$(1) - (2)$$



Nach Übergang auf Atomprozent durch Division mit $(1+n)$ ergibt sich dann mit $x = 1/(1+n)$ und $1-x = n/(1+n)$



Dabei ist die Mischungswärme $H^{\text{M}} = -2,62(1-x)$. Wegen

$$\xi = \frac{H^{\text{M}}}{x(1-x)} \quad \text{gilt} \quad \xi = -\frac{2,62}{x}$$

Im Bereich $x = 1$ wäre demnach die Mischungswärme angenähert gegeben durch die Formel

$$H^{\text{M}} = -2,62(1-x)$$

und $\xi = -2,62$ für $x = 1$ gibt den Anfangspunkt der ξ -Funktion wieder.

Diese Näherungsformel gilt natürlich streng genommen nur für den regulären Fall. Das Maximum der Mischungswärme würde etwa -1,5 kJ betragen (regulärer Fall angenommen).

Im flüssigen Zustand wurde das System von Oelsen und Kawakami gemessen. Beide Ergebnisse stimmen aber nicht sehr gut miteinander überein. Die Genauigkeit beider Methoden liegt bei $\pm 200 \text{ cal/g-At} = 0,9 \text{ kJ/g-At}$.

Kawakami und Oelsen ermittelten die Mischungswärme bei 1150°C. Sie ergaben sich aus der Differenz der Bildungswärme einerseits und der Abweichung der Wärmeinhalte der Legierungen von der Verbindungsgeraden der Wärmeinhalte der reinen Metalle andererseits. Die Ergebnisse sind in Abb. 15 als gestrichelte Kurven eingetragen.

Kawakami hat die Mischungswärme durch direkte Vereinigung der flüssigen Metalle bei 1200° bestimmt. Beide Autoren geben das Maximum der Mischungswärme zu etwa -4,6 kJ/g-Atom an, Kawakami bei 30 Atom-% Sn, Körber und Oelsen dagegen bei 20 Atom-%.

Die Anfangsneigung unserer H^M -Kurve liegt nun genau zwischen den Werten der beiden obigen Autoren (Abb. 15). Der im Intervall von 75 bis 100 Atom-% positive (endotherme) Teil der Kurve, wie sie Körber und Oelsen angeben, der schon früher (Weibke, Kubaschewski) angezweifelt wurde, dürfte nun endgültig widerlegt sein.

Über den weiteren Verlauf der H^M -Kurve kann natürlich aus der Anfangsneigung nichts eindeutiges gesagt werden. Aus der Analogie zum System Ag-Sn (8) erwarten wir ein Maximum der Mischungswärme bei etwa 20 Atom-%. Der Ansatz $H^M = x(1-x)(a+bx)$ könnte den Verlauf der gesuchten Kurve besser wiedergeben. Aus Abb. 16, welche die von uns berechneten ξ -Werte aus Kawakamis Messungen enthält, erkennt man, dass sich der von uns ermittelte Anfangswert der ξ -Kurve ganz gut einfügt. Allerdings ist eben nur die erste partielle Mischungswärme von Kupfer in Zinn einigermaßen sicher. Der weitere Verlauf der ξ -Kurve kann nicht beschrieben werden. Die in Abb. 16 dünn gestrichelte Gerade soll nur ein Anhaltspunkt sein und sagt über den tatsächlichen Verlauf nichts aus. Darüber sollen spätere Messungen mit Kupfer Aufschluss bringen.

Die Bildungswärme im System Cu-Cd

1e) Diskussion der Ergebnisse

Biltz und Haase (1) prüften die Bildungswärme einer festen Legierung der Zusammensetzung Cd_3Cu_2 durch Lösen der Legierung sowie der reinen Komponenten in Herschkowitscher Lösung und Messung der Lösungswärmen. Dabei wurden die Lösungswärmen von Cu und Cd getrennt bestimmt. Für die Bildungswärme von Cd_3Cu_2 ergab sich dabei ein schwach endothermer Wert.

Bei einer Nachprüfung dieses Ergebnisses fanden Biltz, Wagner, Pieper und Holverscheid (2), dass die Lösungswärme eines Gemisches 3 Cd + 2 Cu höher ist als die Summe der Lösungswärmen bei getrenntem Auflösen der Metalle. Die Neubestimmung ergab dann eine Bildungswärme bei Cd_3Cu_2 (nach neuesten Ergebnissen entspricht dies der Zusammensetzung Cu_5Cd_8) von etwa -0,6 kcal/g-At ($\approx 2,5$ kJ/g-Atom). Der mittlere prozentuale Fehler der Messungen ist

allerdings verhältnismässig hoch, da der Endwert als sehr kleine Differenz der hohen Lösungswärmen (Grössenordnung 300 kcal/Mol) erhalten wurde. Er errechnet sich aus den Daten von Biltz und Mitarbeitern zu $\pm 0,3$ kcal/g-Atom, d.h. $\pm 50\%$. Kubaschewski hat die Wärmeinhalte der Zusammensetzungen Cu_2Cd_3 und Cu_5Cd_8 zwischen 25° und 700°C gemessen. Mit Hilfe der Ergebnisse von Biltz berechnete er die Bildungswärme der flüssigen Legierungen zu 90 cal/g-Atom. Da aber dieser Wert von H_S^F abhängt, ist sein Fehler schliesslich ± 300 cal.

Als neueste Bestimmung der Bildungswärme im System Cu-Cd liegen Messungen von O. J. Kleppa vor (22). Kleppa hat die Bildungswärme der bei 450° flüssigen Legierungen erhalten, indem er im Kalorimeter festes Kupfer und flüssiges Lösungsmittel (Cadmium) direkt vereinigte. Die Daten für die festen Legierungen wurden aus den Lösungswärmen der Legierungen in flüssigem Zinn berechnet. Kleppa hat im System Cu-Cd bei 450° gemessen. Seine sechs Messpunkte stimmen mit den unseren ausgezeichnet überein (Abb. 14). Die Fehlergrenze bei einer Bildungswärme von $-4,5$ kJ/g-Atom wird mit $\pm 0,25$ kJ angegeben.

Durch die gute Übereinstimmung der Ergebnisse nach zwei apparativ und methodisch verschiedenen Verfahren, dürfte die Grösse und der Verlauf der Bildungswärme in diesem System als gesichert angesehen werden.

Die bereits (s. Cd-Sn) erwähnte Unsicherheit in der Bestimmung der Lösungswärmen von Cadmium kann sich natürlich auch in der Berechnung der Bildungswärme auswirken. Bei einem mittleren Fehler von $\pm 1,2\%$ bei der Bestimmung bedeutet das bei $L_{\text{Cd}} = 6875$ eine Unsicherheit von ± 70 Joule. Es gilt also für die Lösungswärme von Cadmium in 80 g Zinn bei 380° $L_{\text{Cd}} = 6,87 \pm 0,07$ kJ/g-At. Diese Fehlergrenze ist aber so gering, dass sie bei der Berechnung der Bildungswärme nicht ins Gewicht fällt. Sie wird noch übertroffen von der Unsicherheit der Schmelzwärme des Cadmiums, die nach den Angaben von Kubaschewsky und Evans $\pm 2,5\%$ beträgt. Für die Lösungswärme von Cd(s) in Sn(1) resultiert also eine Fehlergrenze von etwa $\pm 2\%$. Diese möglichen Fehler bedingen aber nur eine geringe lineare Verschiebung und haben deshalb auf die für uns wichtige Kurvenform keinen merklichen Einfluss.

Die Bildungswärmen im System Cu-Cd

Der Verlauf der Bildungswärmen geht aus Abb. 14 eindeutig hervor. Mit maximal 4,70 kJ/g-At. (etwa 1,15 kcal/g-At.) sind sie sehr gering. Bis zu Beginn der γ -Phase fallen die Werte linear ab. Nur bei der Zusammensetzung Cu_4Cd_3 entsteht ein kleiner Knick. Zu beachten ist, dass die Verbindung Cu_2Cd keinen Einfluss auf den Verlauf der Bildungswärme ausübt. Sie stellt eine Laves-Phase dar, von der allgemeinen Zusammensetzung AB_2 (C 14 Typ) (10). Die mittlere Koordinationszahl in diesen Gittern ist $13\frac{1}{2}$, und somit grösser als die grösste

Koordinationszahl, die das Gitter eines Elementes haben kann. Dabei ist die Konzentration der A-Atome 16, die der B-Atome 12. In diesen Gittern kommt also die Fähigkeit der metallischen Bindung, möglichst grosse Koordinationszahlen herzustellen, deutlich zum Vorschein.

Da die Laves-Phasen bildenden Elemente über das gesamte Periodensystem verstreut sind, also eine spezifische Valenz zu ihrem Zustandekommen nicht nötig ist, ist die durch die Erhöhung der Koordinationszahl gewonnene Energie der wichtigste Anteil in der Bildungswärme. Die Bildungswärme kann (nach Dehlinger (5)) mit Hilfe der Sublimationswärme von Cadmium abgeschätzt werden:

$$\Delta H(\text{Cu}_2\text{Cd}) = 1/9 L_S(\text{Cd}).$$

Mit $L_S^{\text{Cd}} = 26,3 \pm 0,4 \text{ kcal/g-At}$ ergibt sich ein Wert von 12 kJ für die Bildungswärme. Dieser Wert ist aber viel zu hoch; offensichtlich spielen hier andere Faktoren auch eine Rolle. Später folgende Untersuchungen über die Bildungswärme in Laves-Phasen sollen einen näheren Einblick über ihr Verhalten bringen.

In der γ -Phase tritt - wie erwartet - ein etwas steiler Abfall der Bildungswärme auf. Von -3,88 kJ/g-At. bei 57,79 At-% bis zum Minimum von -4,70 kJ/g-At. bei 60,74 At-% Cd, das sind also innerhalb von etwa 3 At-% rund 1 kJ. Trägt man den Verlauf der Bildungswärme gegen die VEK auf, so zeigt die Kurve etwa denselben Verlauf wie Cu-Zn, ist aber bei weitem nicht so steil wie Ag-Zn. Am Schluss der Messergebnisse (Kapitel E) soll näher darauf eingegangen werden.

Zwischen 75,37 At-% Cd (CuCd_3) u. 100 At-% Cd konnten keine Messungen ausgeführt werden, da bei dieser Temperatur bereits eine zusätzliche flüssige Phase auftritt.

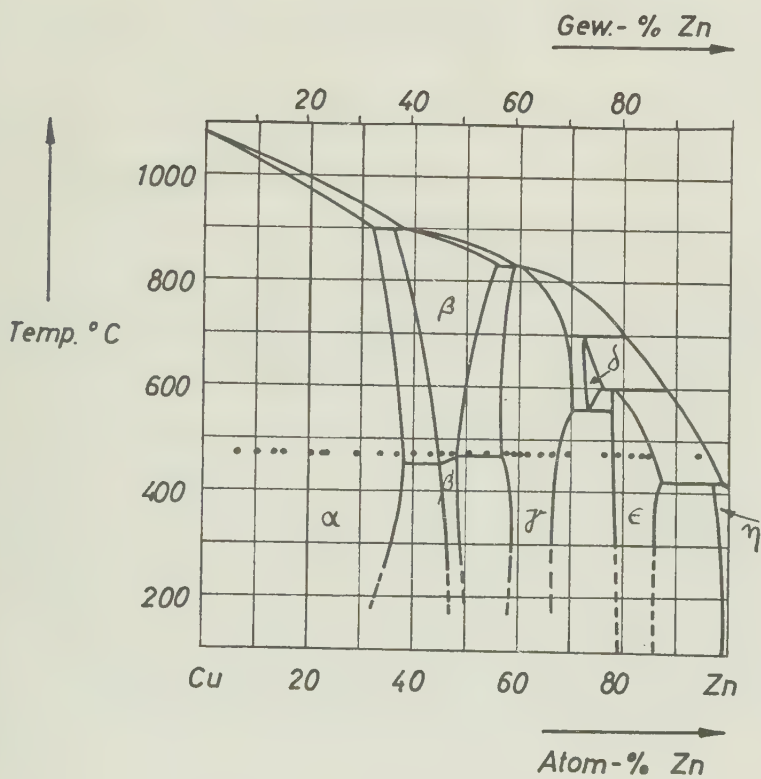
2. Cu-Zn (475°)

Das System Cu-Zn gehört wohl zu den meist untersuchten Systemen. Sein Zustandsdiagramm ist sehr genau bekannt, sowohl durch thermische als auch durch röntgenologische Untersuchungen. Da es gewissermassen der Prototyp der Hume-Rothery-Phasen ist, wurde die Nomenklatur seiner Phasen auf die analog gebauten Systeme übertragen.

Bei 475°C, der Messtemperatur, existieren in diesem System folgende Phasen:

Der Kupfermischkristall, die sogenannte α -Phase, vom gleichen Raumgitter wie Kupfer, also kubisch-flächenzentriert.

Darauf folgt durch ein heterogenes Gebiet getrennt die sogenannte β -Phase mit kubisch-raumzentrierter Struktur. Die kennzeichnende VEK dieser Phase ist 3/2. Nicht in unserem Messbereich liegt die β' -Phase mit geordneter Überstruktur (Cs-Cl-Gitter).



Zustandsdiagramm Cu-Zn

Als nächstes homogenes Gebiet tritt die γ -Phase auf, die dem α -Mn analog gebaut ist. Die Einheitszelle besitzt 52 Atome, die charakteristische VEK beträgt 21/13.

Die letzte homogene Phase in unserem Messbereich ist die ϵ -Phase mit hexagonal dichtester Kugelpackung und einer VEK von 7/4.

Die beiden anderen Phasen (δ mit kubisch-raumzentriertem Gitter und η) liegen über bzw. unter unserer Messtemperatur (10).

2a) Herstellung und Prüfung der Legierungen

Bei 475° existieren im System Cu-Zn bis etwa 86 Atom-% Zink feste Mischphasen. In diesem Bereich wurden 29 Legierungen hergestellt. Ihre Zusammensetzung und ihre Lage geht aus Tabelle 10 bzw. Abb. 17 hervor. Dabei wurden im Bereich der α -Phase 10 und in der γ -Phase 6 Konzentrationen gewählt, um den Verlauf in diesen Bereichen möglichst genau bestimmen zu können. In den heterogenen Gebieten $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$ und $\gamma + \epsilon$ liegen je zwei Kontrollpunkte.

Die Legierungen wurden aus Kupfer (elektrolytisch hergestellt) der Firma Merk u. Co. und aus Zink (p.A. reinst), ebenfalls von Merk u. Co., unter Luftabschluss mit Argon als Schutzgas in Degussit-Tiegeln hergestellt. Dabei wurde soweit wie möglich das Kupfer über das Zink geschichtet, um die Verdampfungsverluste des Zinks herabzusetzen. Es wurde bis über die Temperatur des Liquidus erhitzt, die flüssige Probe mehrmals mit einem Sinterkorund-Stab gerührt und die Probe dann einige Stunden bei dieser Temperatur gelassen. Erst dann wurde auf 475° abgekühlt, um nochmals die Probe 2-3 Stunden bei der Versuchstemperatur zu tempern. Anschliessend wurden die Legierungen abgeschreckt. Die kritischen Proben Nr. 8, 9, 10, 13, 14, 15, 17-22 und 27 und 28 wurden zwei Tage bei 475° getempert und nachher in Wasser abgeschreckt.

Die fertigen Legierungen wurden anschliessend gewogen und die Differenz zur Einwaage festgestellt. Der Gewichtsverlust wurde von der Zinkeinwaage abgezogen und die Zusammensetzung neu errechnet. Chemische Analysen der Proben bestätigten diese neue Zusammensetzung, denn beide Ergebnisse stimmten immer innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein. Die maximalen Abweichungen betrugen 0,2%. Die Gewichtsverluste entstanden also hauptsächlich durch Verdampfen des Zinks.

Um sicher zu sein, dass bei der gewünschten Zusammensetzung auch die entsprechende Phase entstanden war, wurden die Proben metallographisch untersucht. Dazu wurden Längsschliffe angefertigt, die mit einer Mischung aus NH_4OH , 3proz. H_2O_2 und destilliertem Wasser angeätzt wurden. Alle Proben zeigten das dem Zustandsdiagramm entsprechende Gefüge. Da die Proben jeweils etwa 2 Stunden im Kalorimeter eingebaut waren, ehe sich das Temperaturgleich-

Tabelle 10

Zusammensetzung der Cu-Zn-Legierungen

Nr.	Ph.	a	b	c	d	e	f	g	h
3	α	41,566	4,618	46,184	44,862	92,65	7,35	92,85	7,15
2	α	31,237	5,248	36,485	35,027	89,18	10,82	89,45	10,55
3	α	27,746	6,153	33,899	32,289	85,93	14,07	86,27	13,73
4	α	30,268	7,606	37,874	35,990	84,10	15,90	84,48	15,52
5	α	29,083	10,143	39,226	36,762	79,11	20,89	79,57	20,43
6	α	28,136	11,026	39,162	36,803	76,45	23,55	76,96	23,04
7	α	27,836	11,931	39,767	36,965	75,30	24,70	75,84	24,16
8	α	31,437	15,612	47,049	44,929	69,97	30,03	70,56	29,44
9	α	40,332	24,724	65,056	61,702	65,37	34,63	66,01	33,99
10	α	38,371	25,046	63,417	61,702	62,19	37,81	62,86	37,14
11	$\alpha + \beta$	35,231	28,012	63,243	59,736	58,98	41,02	59,67	40,33
12	$\alpha + \beta$	30,162	25,987	56,149	53,027	56,88	43,12	57,58	42,42
13	β	25,971	25,978	51,949	48,057	54,04	45,96	54,75	45,25
14	β	24,708	25,273	49,981	47,717	51,78	48,22	52,49	47,51
15	$\beta + \gamma$	21,088	26,769	47,857	43,080	48,95	51,05	49,66	50,34
16	$\beta + \gamma$	15,762	25,700	41,462	34,806	45,29	54,71	46,00	54,00
17	γ	15,325	27,170	42,495	36,399	39,36	60,64	41,67	58,33
18	γ	15,769	24,298	40,067	39,511	39,91	60,09	40,60	59,40
19	γ	16,738	26,207	42,945	42,933	38,98	61,02	39,66	60,34
20	γ	16,302	31,568	47,870	43,324	37,63	62,37	38,30	61,70
21	γ	15,081	30,243	45,321	43,750	34,47	65,53	35,11	64,89
22	γ	14,375	30,522	44,897	44,362	32,40	67,60	33,03	66,97
23	$\gamma + \epsilon$	13,574	33,659	47,233	45,953	29,54	70,46	30,14	69,86
24	$\gamma + \epsilon$	9,875	35,126	45,001	43,810	22,54	77,46	23,04	76,96
25	ϵ	6,616	29,982	36,598	32,070	20,63	79,37	21,10	78,90
26	ϵ	6,609	34,732	41,341	37,695	17,53	82,47	17,95	82,05
27	ϵ	5,899	33,353	39,252	36,754	15,78	84,22	16,39	83,61
28	ϵ	5,767	34,268	40,035	39,589	14,57	85,43	14,94	85,06
29	$\epsilon + Sch$	1,228	24,046	25,274	24,754	4,96	95,04	5,09	94,91

a = Menge Kupfer in Gramm

b = Menge Zink in Gramm

c = Einwaage

d = Auswaage

e = Gewichts-% Kupfer

f = Gewichts-% Zink

g = Atom-% Kupfer

h = Atom-% Zink

gewicht eingestellt hatte und die Messung beginnen konnte, wurde überprüft, ob sich durch Aufnahme des Zinkdampfes vom flüssigen Lösungsmittel in die Legierungsproben eine Konzentrationsänderung ergab. Dazu wurden mehrere Blättchen (etwa die Menge von 2 Proben kupferreicher Legierungen) über das Zink gebracht und einige Stunden damit im Kalorimeter gelassen. Danach wurden die Blättchen wieder herausgenommen und gewogen um eine etwaige Gewichtszunahme festzustellen. Die Gewichts differenzen hielten sich aber jeweils innerhalb der Ablesegenauigkeit der Waage (0,0005 g). Eine Konzentrationsänderung durch Verdampfen des Zinks ist demnach ausgeschlossen, zumindestens so gering, dass sie nicht berücksichtigt werden muss.

2b) Die Lösungswärme des festen Kupfers in flüssigem Zink bei 475°

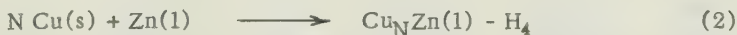
Als Hilfsgrösse zur Bestimmung der Bildungswärme der Cu-Zn-Legierungen benötigt man neben den Lösungswärmen der festen Mischphasen auch die Lösungswärmen des festen Kupfers in flüssigem Zink. Die Anordnung zur Messung der Lösungswärme wurde schon an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

Es wurden 10 Messungen mit Kupfermengen zwischen 0,015 und 0,03 g-Atom ausgeführt.

Die Auflösung des Kupfers erfolgt nun nach der thermochemischen Gleichung



Dabei bedeuten n_1 und n_2 die Menge Kupfer und Zink in Grammatom. Beziehen wir wegen der Verdünnung $N = n_1/n_2$ die Gleichung auf ein g-At. Zink, so erhalten wir



Die 10 Messungen und die dabei erhaltenen Werte von H_3 sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Aus Figur 18 ist ausserdem ersichtlich, dass bei den von uns gelösten Mengen von höchstens 0,03 g-Atom die Lösungswärme eine lineare Funktion der Menge der gelösten Substanz ist und daher der Einfluss der Wechselwirkungen der gelösten Atome innerhalb der Fehlergrenzen vernachlässigt werden kann.

Durch Ausgleichsrechnung erhält man nun für die Lösungswärme des Kupfers in flüssigem Zink bei 475°

$$H_3 = (-25,693 \pm 0,16) \cdot (1-x) \text{ kJ} \quad (3)$$

Der mittlere Fehler der Einzelmessung betrug demnach 0,6%.

Tabelle 11

Bestimmung der Wasserwerte; Eichmenge 80 g Zink, Temperatur 475°

a	b	c	
11,12	262,7	+0,03	
11,12	299,0	+0,13	
11,16	299,4	+0,07	
11,11	348,0	+0,02	$m_e = \pm 0,09$
11,03	259,1	-0,06	
11,06	324,4	-0,03	$m_m = +0,03$
10,86	245,2	-0,23	
11,07	194,1	-0,02	
11,08	265,1	-0,01	
11,17	361,6	+0,08	
11,05	224,9	-0,04	
11,10	133,1	+0,01	

a = Wasserwert in Joule/ μ V

b = entwickelte Wärmemenge in Joule

c = $W - \bar{W}$

W = $11,09 \pm 0,06$

Tabelle 12

Bestimmung der Lösungswärme von Kupfer in 80 g Zink bei 475°

a	b	c	d	e	
0,967	0,01522	390,2	25,64	-0,05	
1,037	0,01632	418,3	25,63	-0,06	
1,131	0,01780	459,6	25,82	+0,13	
1,192	0,01876	481,8	25,68	-0,01	$m_e = \pm 0,16$
1,383	0,02176	560,5	25,76	+0,07	
1,499	0,02359	603,2	25,57	-0,12	$m_m = \pm 0,02$
1,510	0,02376	613,2	25,81	+0,12	
1,565	0,02463	622,9	25,29	-0,40	
1,791	0,02819	725,6	25,74	+0,05	
1,940	0,03053	786,1	25,75	+0,06	

a = aufgelöste Menge Kupfer in Gramm

b = Kupfermenge in Grammatom

c = gemessene Wärmemenge in Joule

d = Lösungswärme pro Grammatom

e = $L - \bar{L}$

Lösungswärme von Cu in 80gr Zn
bei 475°

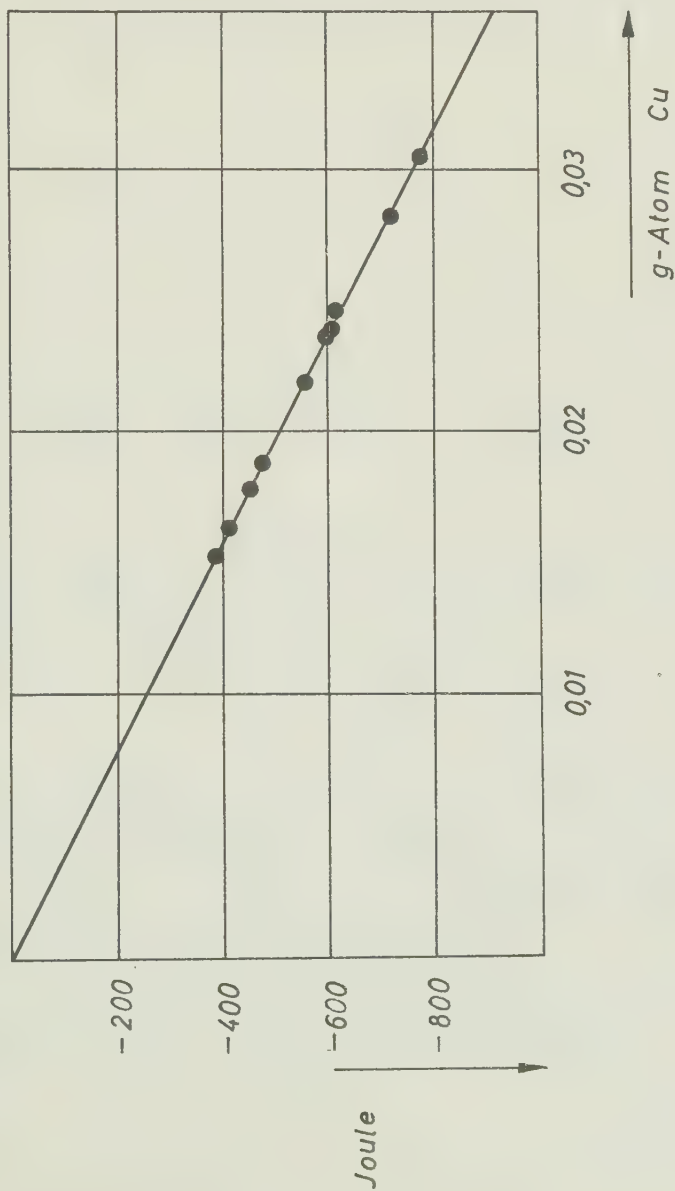


Abb. 18

2c) Bestimmung der Lösungswärme und Berechnung der Bildungswärme der Mischphasen des Systems Cu-Zn im festen Zustand bei 475°

Die Bildungswärme der festen Mischphasen im System Cu-Zn im Bereich von 0-86 At-% Zink erhält man nur über die Bestimmung der Lösungswärme der einzelnen Proben nach dem bekannten Verfahren und durch Berücksichtigung der Lösungswärme des reinen Kupfers nach Gleichungen (2) und (3). Dabei ergeben sich folgende thermochemische Formeln:

$$a\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{s}) + b\text{Zn}(\text{l}) = \text{Cu}_{a(1-x)}\text{Zn}_{b+ax}(\text{l}) - H_1 \quad (12)$$

$$a(1-x)\text{Cu}(\text{s}) + (b+ax)\text{Zn}(\text{l}) = \text{Cu}_{a(1-x)}\text{Zn}_{b+ax}(\text{l}) - H_2 \quad (13)$$

$$a(1-x)\text{Cu}(\text{s}) + ax\text{Zn}(\text{l}) = a\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{s}) - H_2 + H_1 \quad (14)$$

Darin bedeuten a und b die Zahl der Grammatome der Mischphase und des Zinks und x die Konzentration des Zinks in der Legierung.

Die Lösungswärme des reinen Kupfers H_2 in Gleichung (13) errechnet sich nun nach Gleichung (2) und (3) zu

$$H_2 = (b+ax)(-25,69) \cdot a(1-x)/(b+ax) = -25,69 \cdot a(1-x) \text{ kJ} \quad (15)$$

weil die Verdünnung N gegeben ist durch $N = a(1-x)/(b+ax)$ und die Auflösung von N(b+ax) g-At-Kupfer nicht in einem, sondern in (b+ax) g-At-Zink erfolgt. Durch Division der Gleichung (14) mit a erhalten wir

$$(1-x)\text{Cu}(\text{s}) + x\text{Zn}(\text{l}) = \text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{s}) + \frac{H_1}{a} + 25,69(1-x) \frac{\text{kJ}}{\text{g-At.}} \quad (16)$$

Es ergibt sich also die Bildungswärme eines Grammatoms der festen Mischphase aus festem Kupfer und flüssigem Zink aus der Lösungswärme pro Grammatom und der Lösungswärme der entsprechenden Menge reinen Kupfers in flüssigem Zink. Diese Auswertung ist aber nur möglich, weil in Konzentrationsbereichen gearbeitet wurde, in denen - wie bereits erwähnt - die Lösungswärme des Kupfers nur eine lineare Abhängigkeit von der Verdünnung N aufweist.

Wenn dagegen Glieder höherer Ordnung in N auftreten, so würde auch die Zahl der Grammatome Zink, nämlich (b+ax), in die Rechnung eingehen. Für die Bildungswärme aus festem Kupfer und flüssigem Zink erhalten wir somit:

$$H_1^F = -\frac{H_1}{a} - 25,69(1-x) \quad (17)$$

Will man die Bildungswärme aus festem Kupfer und Zink erhalten, so muss ausserdem noch die auf 475° extrapolierte Schmelzwärme des Zinks berücksichtigt werden. Diese erhält man aus den von Kelley für den Wärmeinhalt des festen und flüssigen Zinks angegebenen Formeln zu $H_{475^{\circ}}^{S^*} = 7,48 \pm 0,08 \text{ kJ/g-At.}$

Wenn man

$$x \text{ Zn(s)} = x \text{ Zn(l)} - 7,48x \text{ kJ} \quad (18)$$

berücksichtigt, so erhält man aus Gleichung (16)

$$(1-x) \text{ Cu(s)} + x \text{ Zn(s)} = \text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{(s)} + \frac{H_1}{a} + 25,69(1-x) - 7,48x \quad (19)$$

und schliesslich für die Bildungswärme aus festem Kupfer und festem Zink

$$H_s^F = -\frac{H_1}{a} - 25,69(1-x) + 7,48 \cdot x \text{ kJ/g-At} \quad (20)$$

In Tabelle 13 sind die Messungen der Lösungswärme bei 29 Konzentrationen zusammengefasst. Dabei ist zu bemerken, dass die Wärmetönungen der Proben 15 und 16 so klein waren, dass die Abkühlkonstante nicht mehr bestimmt werden konnte und deshalb die Auswertung der Messungen nach dem Temperaturverfahren erfolgen musste. Dies hatte natürlich eine viel grössere Ungenauigkeit zur Folge und erklärt so die relativ hohen Fehlergrenzen bei diesen Proben. Es wurden bei diesen Proben die Wärmetönungen auch auf die bereits beschriebene zweite Art berechnet (mittleres k ; Näheres siehe Auswertverfahren). Die Ergebnisse aus beiden Auswertverfahren stimmen gut überein. Da ausserdem, wie aus Abb. 20 ersichtlich, der Verlauf der Bildungswärme durch die benachbarten homogenen Phasen hinreichend genau festgelegt ist, fällt die Unsicherheit bei diesen Punkten nicht so sehr ins Gewicht.

Lösungswärme
im System Cu-Zn
bei 475°

Abb. 19

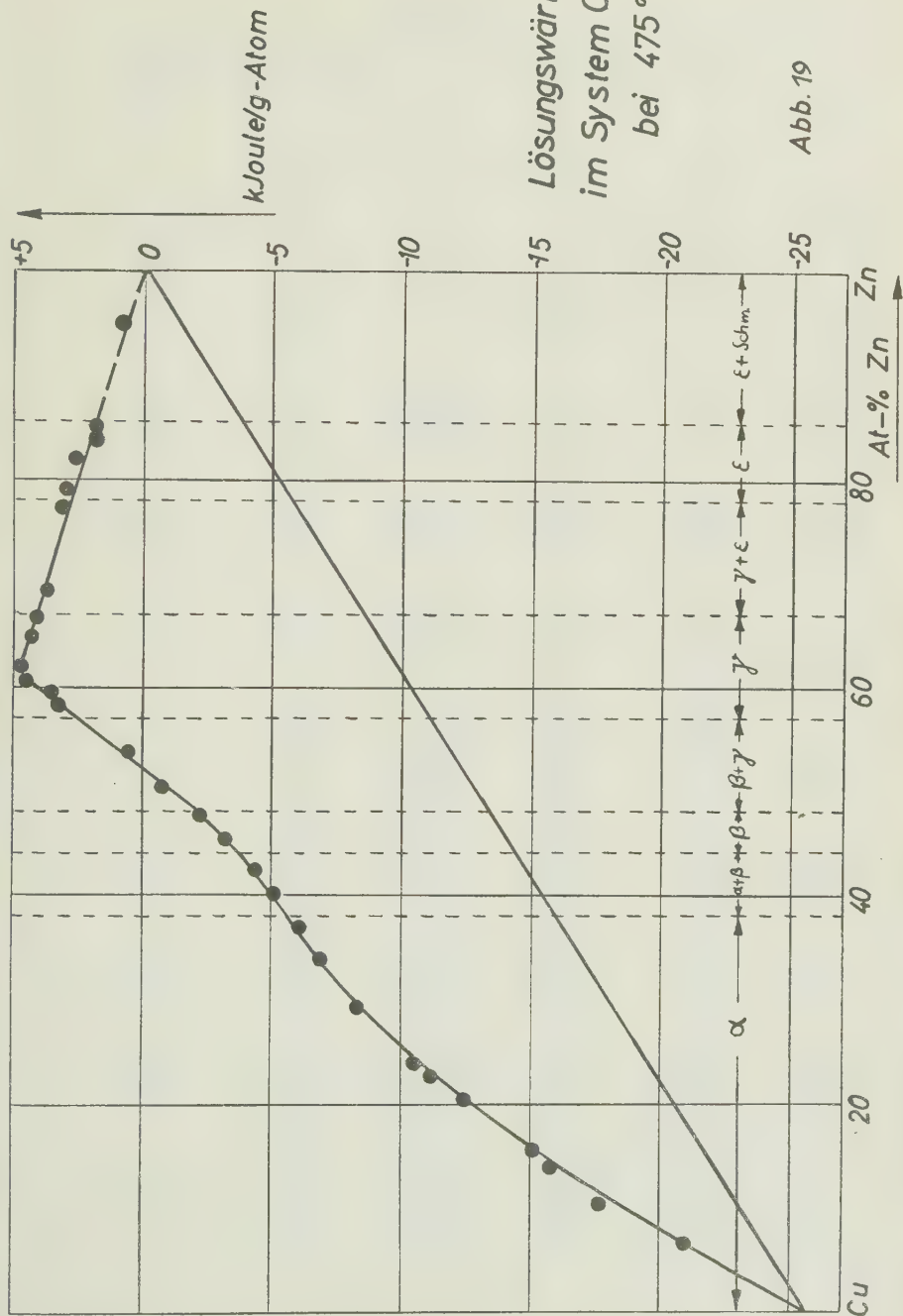


Tabelle 13

Die Lösungswärmen der Cu-Zn-Legierungen bei 475°

Nr.	x (Zn)	a	b	c	d	e
1	0,0715	1,754	0,02754	555,2	20,16	
		1,939	0,03045	622,4	20,44	-20,18
		1,651	0,02593	530,4	20,84	$\pm 0,11$
2	0,1055	1,518	0,02382	421,8	17,71	
		1,756	0,02756	491,9	17,85	-17,77
		1,680	0,02636	467,9	17,75	$\pm 0,05$
3	0,1373	1,654	0,02592	412,1	15,90	
		1,871	0,02933	464,9	15,85	-15,92
		1,342	0,02104	336,4	15,99	$\pm 0,05$
4	0,1552	1,815	0,02844	430,9	15,15	
		1,478	0,02315	346,8	14,98	-15,03
		1,489	0,02322	347,6	14,97	$\pm 0,08$
5	0,2043	1,437	0,02248	279,9	12,45	
		1,521	0,02379	297,8	12,52	-12,54
		1,460	0,02285	289,3	12,66	$\pm 0,08$
6	0,2304	1,675	0,02619	291,8	11,14	
		1,321	0,02066	233,9	11,32	-11,21
		1,806	0,02823	315,6	11,18	$\pm 0,07$
7	0,2416	1,506	0,02354	254,5	10,81	
		1,650	0,02579	261,9	10,15	-10,60
		1,764	0,02757	298,6	10,83	$\pm 0,30$
8	0,2944	2,016	0,03146	263,3	8,37	
		1,873	0,02923	249,0	8,52	- 8,46
		1,462	0,02281	193,7	8,49	$\pm 0,06$
9	0,3399	1,724	0,02687	192,9	7,18	
		1,400	0,02182	151,1	6,92	- 6,96
		2,359	0,03677	248,8	6,77	$\pm 0,15$
10	0,3714	1,846	0,02875	170,8	5,94	
		1,933	0,03010	186,9	6,21	- 6,04
		1,723	0,02683	160,2	5,97	$\pm 0,11$

Nr.	$x(Z\bar{u})$	a	b	c	d	e
11	0,4033	2,249	0,03499	192,6	5,51	
		2,123	0,03302	153,2	4,64	- 5,06
		2,046	0,03182	159,7	5,02	$\pm$ 0,30
12	0,4242	1,896	0,02948	126,8	4,30	
		1,970	0,03063	137,2	4,48	- 4,35
		2,128	0,03308	141,6	4,28	$\pm$ 0,08
13	0,4525	2,702	0,04198	121,2	2,89	
		2,042	0,03172	104,1	3,28	- 3,26
		2,133	0,03314	119,6	3,61	$\pm$ 0,24
14	0,4751	2,234	0,03468	87,4	2,52	
		2,175	0,03376	72,9	2,16	- 2,33
		1,998	0,03102	72,0	2,32	$\pm$ 0,12
15	0,5034	2,679	0,04155	41,9	1,01	
		2,408	0,03736	29,1	0,78	- 0,83
		1,953	0,03029	21,5	0,71	$\pm$ 0,12
16	0,5400	3,309	0,05127	38,9	0,76	
		2,876	0,04457	20,9	0,47	+ 0,54
		2,514	0,03896	14,8	0,38	$\pm$ 0,15
17	0,5833	1,900	0,02939	95,8	3,26	
		2,088	0,03230	68,7	3,08	+ 3,22
		1,854	0,02868	95,2	3,32	$\pm$ 0,09
18	0,5940	1,982	0,03067	104,3	3,40	
		2,017	0,03121	103,3	3,31	+ 3,45
		1,784	0,02761	100,5	3,64	$\pm$ 0,13
19	0,6034	1,662	0,02571	110,3	4,29	
		1,803	0,02788	125,5	4,50	+ 4,43
		1,751	0,02709	121,1	4,47	$\pm$ 0,08
20	0,6170	1,753	0,02711	129,6	4,78	
		1,289	0,01983	83,3	4,18	+ 4,60
		1,523	0,02355	113,7	4,83	$\pm$ 0,28
21	0,6489	1,802	0,02783	116,3	4,18	
		1,765	0,02727	117,8	4,32	+ 4,22
		1,604	0,02478	103,1	4,16	$\pm$ 0,06

Nr.	x (Zn)	a	b	c	d	e
22	0,6697	1,349	0,02083	82,3	3,95	
		1,841	0,02842	118,8	4,18	+ 4,06
		1,593	0,02459	99,6	4,05	$\pm$ 0,08
23	0,6986	1,637	0,02526	92,2	3,65	
		1,806	0,02786	103,4	3,71	+ 3,78
		1,727	0,02664	106,0	3,98	$\pm$ 0,11
24	0,7696	1,655	0,02548	74,4	2,92	
		1,821	0,02803	84,4	3,01	+ 3,07
		1,463	0,02252	73,6	3,27	$\pm$ 0,34
25	0,7890	2,073	0,03190	102,0	3,20	
		1,962	0,03018	81,5	2,70	+ 2,96
		1,810	0,02785	83,0	2,98	$\pm$ 0,17
26	0,8205	2,253	0,03464	85,9	2,48	
		1,910	0,02936	73,7	2,51	+ 2,59
		2,173	0,03341	92,9	2,78	$\pm$ 0,13
27	0,8361	1,879	0,02887	47,3	1,64	
		2,024	0,03110	48,8	1,57	+ 1,79
		2,107	0,03237	57,6	1,78	$\pm$ 0,09
28	0,8506	1,897	0,02913	45,4	1,56	
		2,131	0,03273	60,2	1,84	+ 1,69
		2,087	0,03205	53,8	1,68	$\pm$ 0,10
29	0,9491	2,732	0,04193	42,5	1,01	
		2,419	0,03721	32,3	0,87	+ 1,02
		1,945	0,02979	35,5	1,19	$\pm$ 0,11

a = Menge der aufgelösten Legierung in Gramm

b = Grammatomzahl der Legierung

c = gemessene Wärmemenge in Joule

d = Lösungswärme pro Grammatom in kJ/g-At

e = Mittelwert von d

$$m_e = \pm 0,16$$

$$m_m = \pm 0,03$$

Tabelle 14

Berechnung der Bildungswärmen im System Cu-Zn

Nr.	x (Zn)	a	b	c	d	e
1	0,0715	-20,18	-23,95	- 3,67	+0,53	- 3,14
2	0,1055	-17,77	-22,98	- 5,22	+0,79	- 4,43
3	0,1373	-15,92	-22,16	- 6,24	+1,03	- 5,21
4	0,1552	-15,03	-21,70	- 6,67	+1,16	- 5,51
5	0,2043	-12,54	-20,44	- 7,98	+1,53	- 6,45
6	0,2304	-11,21	-19,77	- 8,56	+1,72	- 6,84
7	0,2416	-10,60	-19,48	- 8,90	+1,81	- 7,19
8	0,2944	- 8,46	-18,13	- 9,65	+2,20	- 7,45
9	0,3399	- 6,96	-16,96	-10,00	+2,54	- 7,46
10	0,3714	- 6,04	-16,15	-10,11	+2,78	- 7,33
11	0,4033	- 5,06	-15,33	-10,27	+3,02	- 7,25
12	0,4242	- 4,35	-14,80	-10,44	+3,17	- 7,27
13	0,4525	- 3,26	-14,07	-10,81	+3,38	- 7,43
14	0,4751	- 2,33	-13,48	-11,10	+3,55	- 7,55
15	0,5034	- 0,83	-12,76	-11,93	+3,76	- 8,17
16	0,5400	+ 0,54	-11,82	-12,36	+4,04	- 8,32
17	0,5833	+ 3,22	-10,71	-13,93	+4,36	- 9,57
18	0,5940	+ 3,45	-10,43	-14,01	+4,44	- 9,57
19	0,6034	+ 4,43	-10,19	-14,62	+4,51	-10,11
20	0,6170	+ 4,60	- 9,84	-14,44	+4,62	- 9,82
21	0,6489	+ 4,22	- 9,02	-13,24	+4,85	- 8,39
22	0,6697	+ 4,06	- 8,49	-12,55	+5,01	- 7,54
23	0,6986	+ 3,78	- 7,74	-11,52	+5,23	- 6,29
24	0,7696	+ 3,07	- 5,82	- 8,89	+5,76	- 3,13
25	0,7890	+ 2,96	- 5,42	- 8,38	+5,90	- 2,48
26	0,8205	+ 2,61	- 4,59	- 7,20	+6,14	- 1,06
27	0,8361	+ 1,79	- 4,21	- 5,87	+6,25	+ 0,38
28	0,8506	+ 1,69	- 3,83	- 5,52	+6,36	+ 0,84
29	0,9491	+ 1,02	- 1,31	- 2,33	+7,10	+ 4,77

a = Lösungswärme der Legierungen in kJ/g-At

b = Lösungswärme des festen Kupfers

c = Bildungswärme aus Cu(s) und Zn(l) gemäss Gleichung (17)

d = Schmelzwärme des Zinks nach Gleichung (18)

e = Bildungswärme aus Cu(s) und Zn(s) gemäss Gleichung (20)

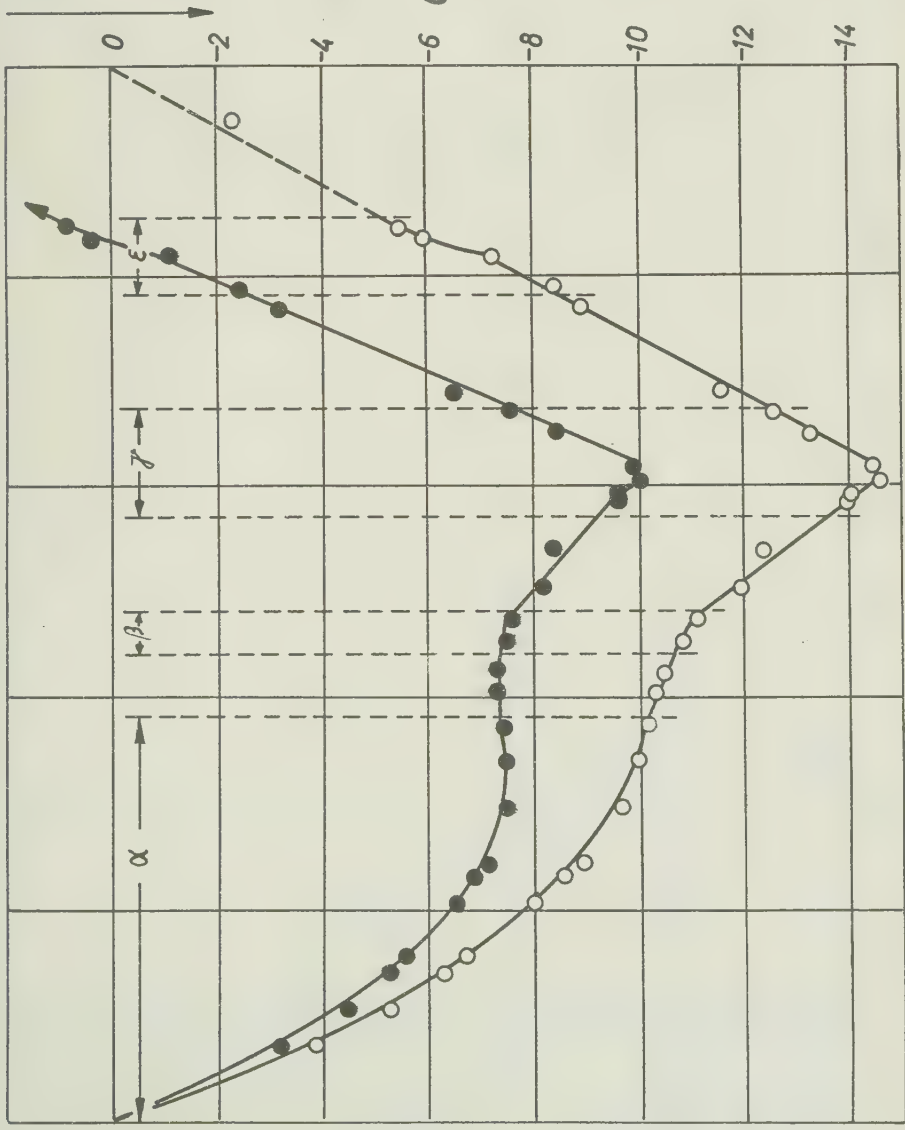
$\frac{\text{kJoule}}{\text{g-Atom}}$

Bildungswärme
im System
Cu-Zn bei 475°

- Cu(s)+Zn(s)
- Cu(s)+Zn(l)

Abb. 20

Zn Atom % Zn —————>



Zu den Mischungswärmen des Systems Cu-Zn

(Erklärung im Text)

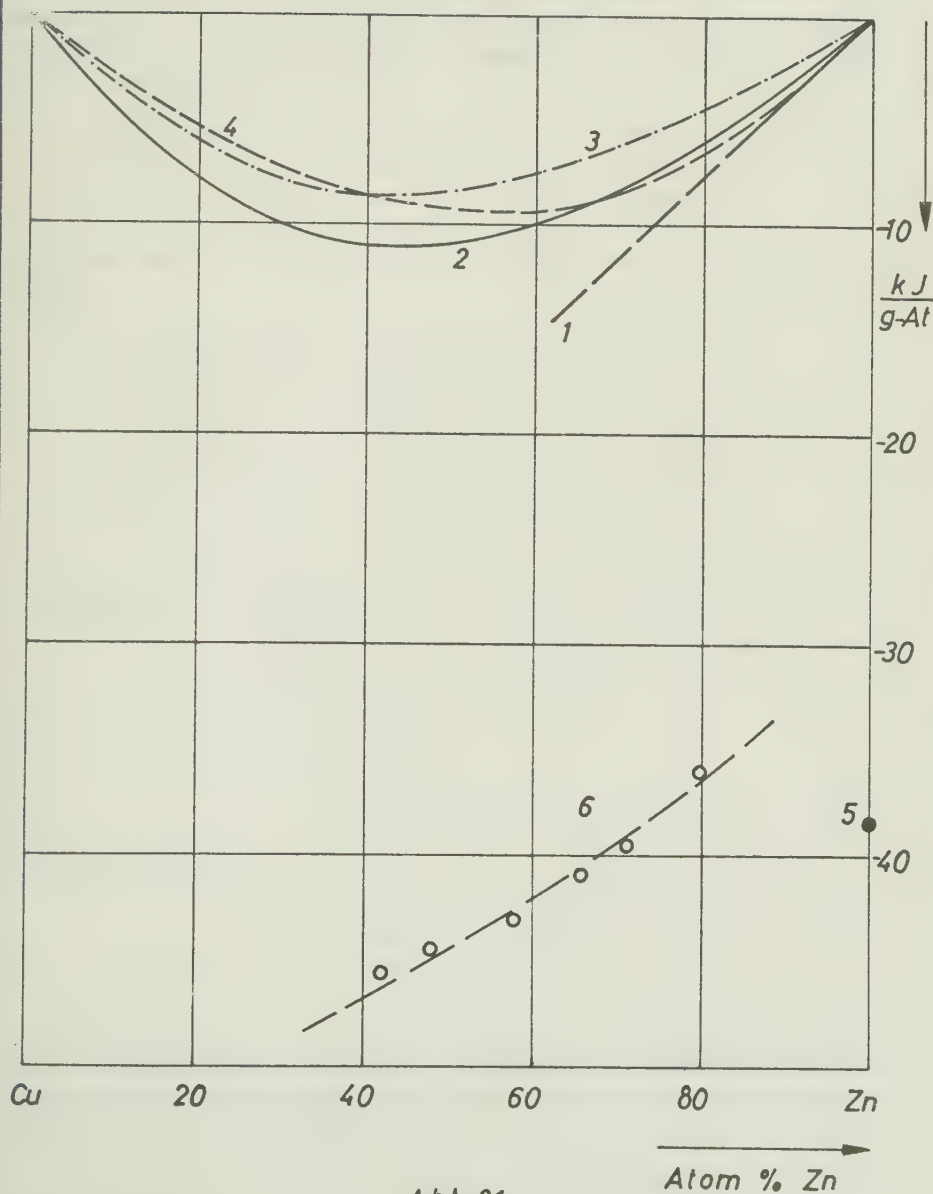


Abb. 21

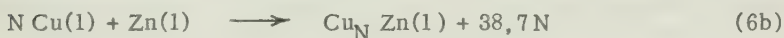
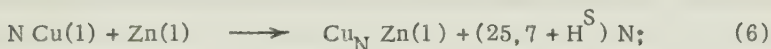
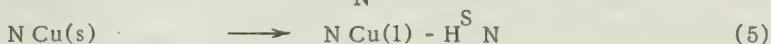
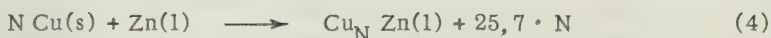
2d) Berechnung der Mischungswärme von flüssigem Kupfer und Zink

Da der Schmelzpunkt des Kupfers (1083⁰) über dem Siedepunkt des Zinks (907⁰) liegt, lassen sich die Mischungswärmen des flüssigen Kupfers und Zinks kalorimetrisch nur sehr schwer bestimmen. Man kann aber aus den hier gemessenen Lösungswärmen des festen Kupfers in flüssigem Zink die Mischungswärme für hohe Konzentrationen des Zinks angenähert berechnen, wenn man dabei die Schmelzwärme des Kupfers berücksichtigt.

Aus den Werten von Kelley berechnet sich die Schmelzwärme des Kupfers zu:

$$H_{\text{Cu}}^{\text{S}} = 12,98 \text{ kJ/g-At} \approx 13 \text{ kJ/g-At}.$$

Kombiniert man nun die Schmelzwärme mit den Gleichungen (2) und (3), so erhält man



Bei Übergang auf Atomprozente durch Division mit (1+N) erhalten wir dann mit $x = 1/(1+N)$ und $1-x = N/(1+N)$:

$$(1-x) \text{ Cu(l)} + x \text{ Zn(l)} = \text{Cu}_{1-x} \text{ Zn}_x \text{(l)} + H^{\text{M}} (1-x); \quad (7)$$

damit ergibt sich die Mischungswärme zu

$$H^{\text{M}} = -38,7 (1-x) \text{ kJ/g-At} \quad (8)$$

und die ξ -Funktion zu

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{H^{\text{M}}}{x} \cdot (1-x) \\ &= \frac{-38,7}{x} \end{aligned} \quad (9)$$

Diese Formeln geben allerdings nur die erste partielle Mischungswärme des flüssigen Zinks bei unendlicher Verdünnung und die Anfangsneigung der ξ -Funktion $d\xi/dx = -38,7$ für $x = 1$ wieder.

Um die Mischungswärmen der geschmolzenen Legierungen zu erhalten, bestimmte Samson-Himmelstjerna (37) die Wärmeinhalte einer Reihe von Legierungen sowie der reinen Metalle zwischen Zimmertemperatur und Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes. Die auf Grund dieser Ergebnisse erhaltene Kurve für die Mischungswärme ist als Nr. 3 in Abb. 21 eingezeichnet. Sie bezieht sich auf den angenommenen Fall, dass die Cu-Zn-Schmelzen bei 1000°C im Gleichgewicht ohne merklichen Dampfdruck existieren. Weibke hat nun vorgeschlagen, dass die Messungen von Samson-Himmelstjerna auch auf eine zweite Art ausgewertet werden können, nämlich als Bezugstemperatur die Gerade zu wählen, die von 1200° bei Kupfer und 700° bei Zink verläuft. Aus der Abweichung der Wärmeinhalte von dieser Verbindungsgeraden, die angenähert zur Liquiduskurve parallel läuft und damit ein besseres Bild der tatsächlichen Verhältnisse gibt, erhält man die Mischungswärme, wie sie Kurve 4 zeigt; dabei verschiebt sich das Maximum der Mischungswärme zu höheren Zinkkonzentrationen.

Schneider und Schmid (40) haben schliesslich bei 775° die Mischungswärme berechnet. Sie haben die Zinkdampfdrucke über flüssigen Cu-Zn-Legierungen gemessen. Die partiellen Mischungswärmen erhielten sie aus den Unterschieden der Verdampfungswärmen des Zinks über den Legierungen und dem reinen Metall (Clausius-Clapeyron). Kurve 2 in Abb. 22 zeigt die integralen Werte. Dabei ist zu beachten, dass die partiellen Werte nur bis zu 42,8 Atom-% Zn gemessen werden konnten. Die Integration erhält natürlich dadurch eine noch grössere Unsicherheit, als sie bei den Gleichgewichtsmessungen von vornherein schon vorhanden ist.

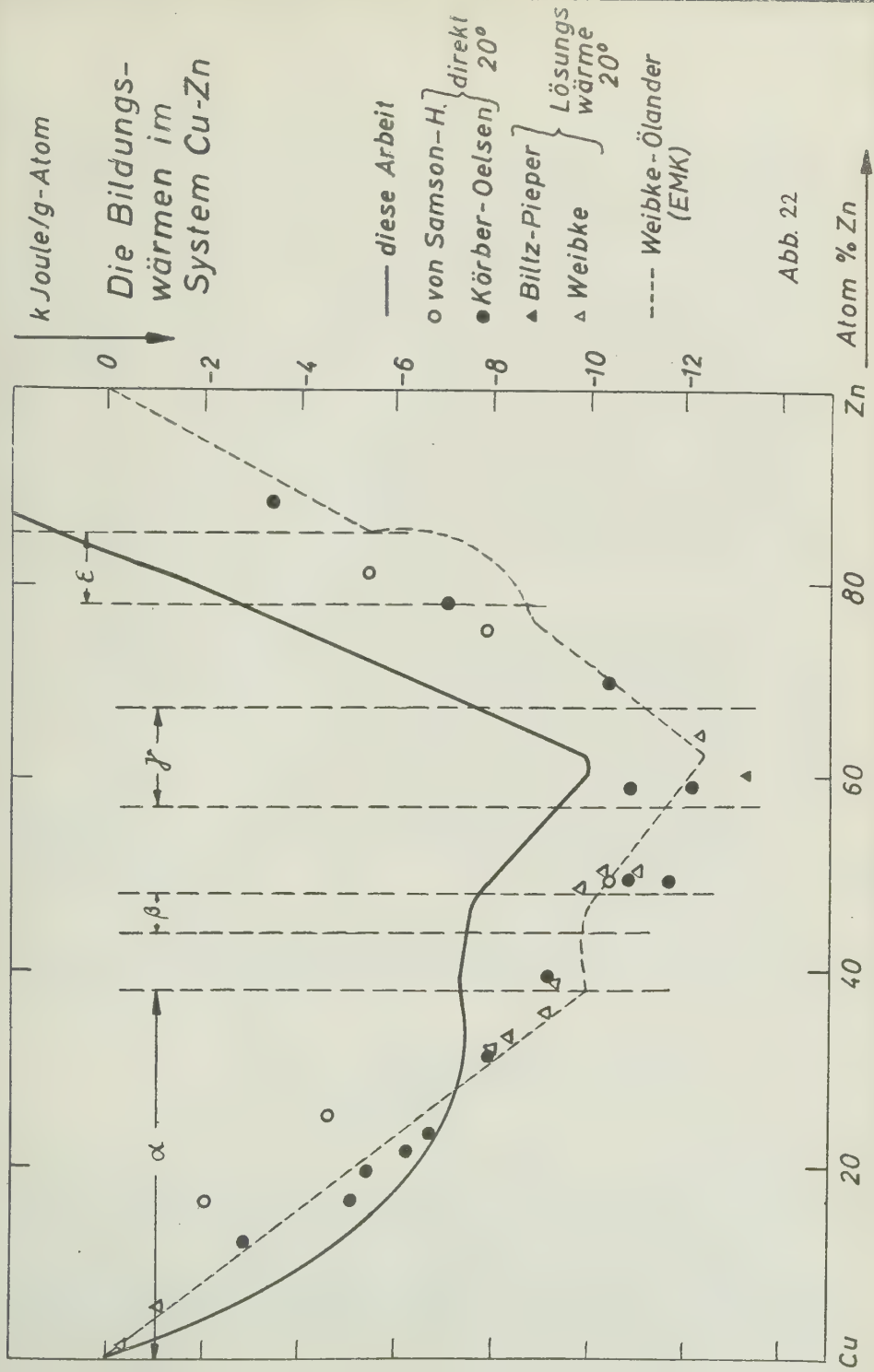
In Anbetracht dessen, dass die Werte von Samson-Himmelstjerna noch unsicherer sind, als die Ergebnisse von Schneider und Schmid, wurden die ξ -Werte nur aus den integralen Werten der letzten Arbeit berechnet. Sie sollen ja auch nur ein Anhaltspunkt für den von uns berechneten Anfangspunkt der ξ -Kurve sein (5) in Abb. 21).

Dabei zeigt sich, dass die aus den Daten von Schneider und Schmid berechneten ξ -Werte (6) zu positiv liegen. Die ξ -Funktion müsste - nach unseren Ergebnissen - um etwa 8% negativer sein, wobei natürlich noch einmal betont werden muss, dass über die Gestalt und den Verlauf der wirklichen ξ -Funktion von unseren Berechnungen aus keine Aussage gemacht werden kann.

Wie bereits bei den Mischungswärmen Cu-Sn gesagt wurde, gilt ausserdem die von uns berechnete Neigung (Nr. 1 in Abb. 21) natürlich nur für den Anfang der H^M -Kurve. Für den regulären Fall würde eine Mischungswärme von ca. 10 kJ im Maximum resultieren.

2e) Vergleich mit Literaturwerten und Besprechung der Ergebnisse

Versuche zur Aufklärung der energetischen Verhältnisse bei den Cu-Zn-Legierungen, besonders des festen Zustandes, liegen - weil es technisch sehr wichtig



ist - in grösserer Zahl vor.

Den älteren Arbeiten über die Bildungswärme ist nur ein orientierender Charakter zuzusprechen. Die Versuche von Biltz und Pieper (2) brachten zum erstenmal einen genaueren Wert. Sie lösten eine Legierung der Zusammensetzung Cu_2Zn_3 und ein Metallgemisch ($2\text{ Cu} + 3\text{ Zn}$) in Herschkowitscher Lösung ($2\text{ BrHBr} \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$) bei Zimmertemperatur. Aus der Differenz der Lösungswärmen erhielten die Autoren eine Bildungswärme zu -16 kcal/Mol , also etwa $13,5\text{ kJ/g-Atom}$. Die erste Bestimmung der Bildungswärme über den ganzen Konzentrationsbereich erfolgte zunächst durch Samson-Himmelstjerna. Er goss geschmolzenes Kupfer von 1300°C auf festes Zink. Dieses reagierte beim Schmelzen mit dem Kupfer unter Wärmeentwicklung, worauf dann im Wasserkalorimeter die Gesamtwärmemenge bei der Abkühlung auf Raumtemperatur gemessen und die Bildungswärme der Legierung nach Abzug des eingebrachten Wärmeinhaltes von Kupfer erhalten wurde. Die Ergebnisse sind als leere Kreise in Abb. 22 eingetragen. Diese Methode liefert aber nur Näherungswerte, da die Unsicherheit der Wärmeinhalte bestimmt in den Grössenordnungen der Bildungswärmen lagen. Einzelheiten im Verlauf der Bildungswärme treten dabei überhaupt nicht hervor.

Eine Nachprüfung der Ergebnisse von Samson-Himmelstjerna durch Körber und Ölsen (24) bei Anwendung des gleichen Verfahrens unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmassnahmen, welche die Verdampfungsverluste von Zink möglichst klein halten sollten, ergab, dass die Bildungswärmen im Bereich von 0-40 Atom-% Zn um etwa $1,5\text{ kJ}$ höher liegen, als Samson-Himmelstjerna angegeben hatte. Die Werte der beiden Autoren sind in Abb. 22 als volle Kreise eingetragen.

Ölander führte EMK-Messungen durch; Er konnte jedoch die Legierungen der α -Phase wegen ungenügender Diffusion innerhalb der Versuchsproben nicht reproduzierbar messen.

Lumsden (27) benutzte die Dampfdruckmessungen in der α -Phase von Hargreaves, Seith und Krauss, teilweise auch von Herbenar, Siebert und Duffendack um folgende Beziehungen abzuleiten:

$$\begin{aligned}\bar{H}_{\text{Cu}} &= -3150 (x_{\text{Zn}}/(1-x_{\text{Cu}}))^2 \\ \bar{S}_{\text{Cu}} &= -R \ln(1-x_{\text{Cu}})\end{aligned}$$

Die integralen Werte sind in Abb. 22 aber nicht eingetragen, da sie fast denselben Verlauf zeigen wie die EMK-Messungen von Weibke-Ölander.

In der β -Phase ist ein leichter Abfall der Bildungswärme festzustellen, der sich in der γ -Phase weiter fortsetzt. Dieser Verlauf der Bildungswärme in der β -Phase ist auch bei anderen Systemen schon festgestellt worden (z.B. im System Al-Mg).

Für die β -Phase leitet Lumsden die folgenden Zusammenhänge ab:

$$\Delta S_{\text{Liqu.}}^{\text{Zn}} = -R \ln x_{\text{Zn}} - 3,89$$

$$\Delta S_{\text{Sol.}}^{\text{Cu}} = -R \ln (1-x) + 0,63$$

Er benutzt dazu die Lage der Phasengrenzen und die freien Energien vom α -Mischkristall, ferner die EMK-Messungen bei verschiedenen Temperaturen von Ölander und schliesslich die Dissoziations-Drucke, die von Seith und Krauss gemessen wurden. Die Angaben von Lumsden mit Hilfe Ölanders Daten über die ε -Phase werden von Kubaschewski-Evans als weniger genau bezeichnet.

Der Verlauf der Bildungswärme in der α -Phase ist in dieser Arbeit durch insgesamt 10 Messpunkte hinreichend genau festgelegt. Bei etwa 30 Atom-% Zn liegt ein Minimum, zur Phasengrenze hin steigen die Werte ganz leicht an (s. Cu-Al).

In der β -Phase fallen die Bildungswärmen weiter nach negativen Werten ab, bis sie in der γ -Phase mit ca 10 kJ bei etwa 61 Atom-% Zn das Minimum erreicht haben. Auch hier zeigt sich als das den γ -Phasen charakteristische Verhalten, auf das in der Diskussion noch näher eingegangen wird. Ab dieser Grenze von 61 Atom-% Zn steigen die Bildungswärmen fast linear an. In der ε -Phase schliesslich erreichen sie sogar positive Werte.

Vergleicht man nun die Ergebnisse aus den früheren Messungen mit denen aus dieser Arbeit, so stellt man fest, dass die EMK-Kurve von Weibke-Ölander ziemlich genau denselben Verlauf zeigt wie unsere Messungen. Allerdings liegt sie im Durchschnitt um etwa 2 kJ (20%) zu tief. Am besten stimmen die EMK-Werte im Bereich der α -Phase mit unseren Messpunkten überein. Dafür wird aber der Verlauf der ε -Phase nach positiven Werten überhaupt nicht erkannt.

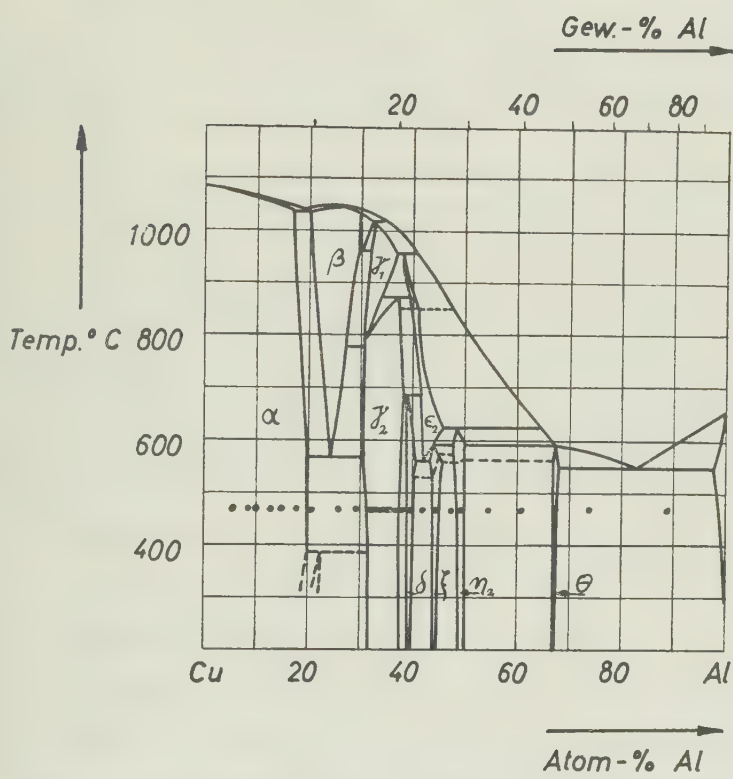
Die kalorimetrisch bestimmten Bildungswärmen streuen untereinander ziemlich stark. Auch aus ihnen ist kein genauer Verlauf zu erkennen.

Sie liegen im Durchschnitt um 1-1,5 kJ tiefer als unsere Messungen, im Bereich der α -Phase jedoch um denselben Betrag zu hoch.

Wie schon erwähnt, sind die Angaben über die ε -Phase etwas unsicher.

Auch bei uns nahm die Lösungsgeschwindigkeit der Proben mit zunehmendem Zinkgehalt ziemlich stark ab, so dass also in der ε -Phase die geringste Lösungsgeschwindigkeit vorlag. Die Ergebnisse streuen deshalb etwas stärker.

In den heterogenen Gebieten liegen jeweils zwei Kontrollpunkte. Diese bestätigen das additive Verhalten zwischen den beiden Randpunkten an den Phasengrenzen. Lediglich die beiden Punkte im Gebiet $\beta+\gamma$ streuen etwas stärker, da ihre Lösungswärme, wie aus Abb. 19 ersichtlich, sehr klein war (-0,83 kJ/g-At bzw. +0,54 kJ/g-At).



Zustandsdiagramm Cu-Al
(nach Hansen)

3. Cu-Al

3a) Das Zustandsdiagramm

Abb. 23 zeigt "das wahrscheinlichste Zustandsdiagramm" (nach Hansen), wie es aus Ergebnissen nach 1942 zusammengestellt wurde. Zwischen 0 und 10 bzw. 30 und 100 Gew.-% Al ist das Diagramm genau bekannt. Im Gebiet von 20-30 Gew.-% (37-50, 2 At-%) jedoch sind die Gleichgewichts-Bedingungen verwickelt und können noch nicht ganz verstanden werden (G.V. Raynor).

Die Struktur von γ_2 ist im wesentlichen isotop mit γ -Messing mit einer Gitterkonstanten von 3,704 Å. Man ist sich aber über die Struktur noch nicht ganz einig, und es wurden verschiedene Abweichungen beobachtet. A.J. Bradley behauptet, dass drei Strukturtypen so eng verknüpft sind, dass kein Zweiphasengebiet zwischen ihnen gefunden werden konnte. Die kubische Struktur Cu_9Al_4 existiert von 31,3-35,3 At-% Al. Die erste Modifikation ($\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19} \hat{=} 37,25 \text{ At-\% Al}$), die im Bereich 35,1-38,1 At-% Al stabil ist, ist monoklin mit 102 Atomen in der Einheitszelle. Die zweite Modifikation $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{20}$ ist schliesslich zwischen 38,1 und 40,9 At-% Al stabil. Ihre genaue Struktur ist z.Zt. noch unbekannt. In Abb. 23 ist letztere als δ -Phase angeführt. Die weiteren Phasen haben (nach Hansen) folgende Strukturen:

ϵ_2 ist kubisch, ähnlich der γ_2 -Phase, aber einfacher gebaut.

ξ_1 wird als hexagonal bezeichnet und

ξ_2 als monoklin mit 21 Atomen in der Elementarzelle.

η_1 ist orthorhombisch, während

η_2 orthorhombisch-zentriert ist mit 20 Atomen in der Elementarzelle.

Die Struktur von CuAl_2 schliesslich ist der Prototyp der C_{16} -Struktur. (θ -Phase).

3b) Herstellen und Prüfen der Legierungen

Das Herstellen der Legierungen erfolgte in ähnlicher Weise wie bei den vorausgegangenen Systemen. Es musste hier lediglich berücksichtigt werden, dass Aluminium nur in Sinterkorundtiegeln geschmolzen werden konnte. Verwendet wurde wiederum Kupfer (elektrolytisch hergestellt) der Firma Merk u. Co. und Aluminium in Blöckchen, ebenfalls von Merk u. Co. Erhitzt wurde jeweils bis etwa 1200°, dann auf 475° abgekühlt und bei dieser Temperatur mehrere Stunden getempert. Die Zusammensetzung und die Lage der einzelnen Legierungen geht aus Tabelle 15 bzw. Abb. 23 hervor. Da bei den verwendeten Metallen keine Verdampfungsverluste auftraten, konnte die Konzentration aus der Einwaage

berechnet werden. Zur Kontrolle wurden die Proben nach dem Schmelzen nochmals gewogen, doch war die Abweichung von der Einwaage nie grösser als 0,2% des Gesamtgewichtes. Jede Legierung wurde vor den Messungen mikroskopisch auf Grob- und Feinsäigerung geprüft.

Die Proben aus den homogenen Phasenbereichen wurden ausserdem noch zwei Tage bei 475°C getempert und hernach in Eiswasser abgeschreckt.

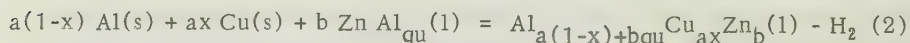
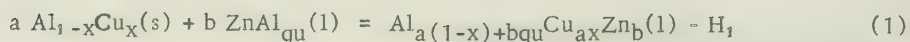
Alle Proben zeigten bei der mikroskopischen Prüfung das dem Zustandsdiagramm entsprechende Schliffbild. Als Ätzmittel diente bei den aluminiumreichen Legierungen etwa 20proz. NaOH. Der schwarze Niederschlag wurde durch kurzes Eintauchen in konzentrierte HNO₃ beseitigt. Bei den kupferreichen Legierungen (bis ca. 40 At-% Cu) diente verdünnter Ammoniak als Ätzmittel.

3c) Lösungswärmen des festen Aluminiums und Kupfers und der Mischphasen

Aus mehreren Versuchen war bekannt, dass Aluminium und seine Legierungen bei 475° am besten in flüssigem Zink aufgelöst werden. Wegen der hohen Oxydationswärme des Aluminiums von etwa 800 kJ/g-At besteht aber die Gefahr, dass schon durch kleine im Zink enthaltene Sauerstoffmengen die Messungen verfälscht werden. Deshalb wurden dem Zink von vornherein 0,2 g Aluminium zugesetzt, so dass etwa vorhandener Sauerstoff gleich gebunden wurde. Die Menge flüssiger Al-Zn-Mischphase entsprach also 79,8 g = 1,220 g-At Zink und 0,2 g = 0,0074 g-At Aluminium.

Die Messungen wurden in derselben Weise, wie bereits beschrieben, ausgeführt. Die Lösungswärme des Kupfers konnte vom System Cu-Zn übernommen werden, da die Messtemperatur und die Menge des Lösungsmittels die gleiche geblieben waren.

Aus den gemessenen Lösungswärmen der Legierungsproben und der reinen Metalle lässt sich die Bildungswärme nach folgenden Gleichungen ableiten:



Darin bedeuten:

a die Zahl der Grammatome,

x Kupfer in At-%,

b = 1,227, die konstante Molzahl der Al-Zn-Mischphase,

qu = 0,2, die ebenfalls konstante Menge des Al in der Mischphase.

H₁ ist die bei der Auflösung der a g-Atom der jeweiligen Al-Cu-Mischphase gemessene Lösungswärme in Joule.

H₂ ist die Lösungswärme des korrespondierenden unverbundenen Gemenges von Aluminium und Kupfer, die in einer besonderen Messreihe bestimmt werden

Tabelle 15

Zusammensetzung der Cu-Al-Legierungen

Nr.	a	b	c	d	e	f	g	h
1	α	0,912	35,568	36,480	2,50	97,50	5,69	94,31
2	α	1,514	36,340	37,854	4,00	96,00	8,93	91,07
3	α	1,705	36,188	37,893	4,50	95,50	9,99	90,01
4	α	2,559	40,095	42,654	6,00	94,00	13,07	86,93
5	α	2,300	30,564	32,846	7,00	93,00	15,06	84,94
6	α	2,807	32,274	35,081	8,00	92,00	17,01	82,99
7	$\alpha + \gamma_2$	3,561	32,043	35,604	10,00	90,00	20,74	79,26
8	$\alpha + \gamma_2$	4,137	27,681	31,818	13,00	87,00	26,04	73,96
9	$\alpha + \gamma_2$	4,742	26,874	31,616	15,00	85,00	29,36	70,64
10	γ_2	7,573	38,319	45,892	16,50	83,50	31,77	68,23
11	γ_2	6,100	29,780	35,880	17,00	83,00	32,55	67,45
12	γ_2	6,137	28,925	35,062	17,50	82,50	33,32	66,68
13	γ_2	6,036	27,495	33,531	18,00	82,00	34,09	65,91
14	γ_2	7,875	34,689	42,564	18,50	81,50	34,85	65,15
15	γ_2	7,731	32,950	40,681	19,00	81,00	35,60	64,40
16	γ_2	8,405	34,692	43,097	19,50	80,50	36,33	63,67
17	$\gamma_2 + \delta$	7,209	27,955	35,164	20,50	79,50	37,79	62,21
18	δ	7,360	26,870	34,230	21,50	78,50	39,22	60,78
19	$\delta + \xi$	7,819	25,454	33,273	23,50	76,50	41,98	58,02
20	ξ	9,396	28,185	37,581	25,00	75,00	43,99	56,01
21	$\xi + \eta_2$	9,562	25,852	35,414	27,00	73,00	46,56	53,44
22	η_2	10,990	26,904	37,894	29,00	71,00	49,04	50,96
23	$\eta_2 + \theta$	11,530	22,381	33,911	34,00	66,00	54,83	45,17
24	$\eta_2 + \theta$	11,380	17,089	28,479	39,99	60,01	61,10	38,90
25	θ	16,126	18,556	34,682	46,50	53,50	67,19	32,81
26	$\theta + Al$	15,886	12,990	28,876	55,01	44,99	74,24	25,76
27	$\theta + Al$	20,223	5,711	25,944	77,95	22,05	89,29	10,71

a = Phase

b = Aluminium in g

c = Kupfer in g

d = Einwaage

e = Gewichts-% Aluminium

f = Gewichts-% Kupfer

g = Atom-% Aluminium

h = Atom-% Kupfer

Tabelle 16

Bestimmung der Wasserwerte

a	b	c	
11,12	262,7	+0,04	a = Wasserwert in Joule/ μ V
11,22	299,0	+0,14	b = entwickelte Wärmemenge
11,16	299,4	+0,08	in Joule
11,11	348,0	+0,04	c = $W - \bar{W}$
11,03	259,1	-0,05	$W = 11,08 \pm 0,09$
11,06	324,4	-0,02	$W = 11,10 \pm 0,04$
10,86	245,2	-0,22	(nach der Messreihe bestimmt
11,07	194,1	-0,01	aus den letzten 4 Ergebnissen)
11,08	265,1	-0,02	$m_e = \pm 0,09$
11,17	361,6	+0,07	$m_m = \pm 0,03$
11,05	224,9	-0,05	
11,10	133,1	-0,00	

Tabelle 17

Lösungswärme von Aluminium in der Al-Zn-Mischphase bei 475⁰

a	b	c	d	e	
0,399	0,01479	335,8	22,70	+0,02	a = aufgelöste Menge
0,464	0,01720	389,9	22,67	-0,01	Aluminium in g
0,519	0,01924	438,4	22,79	+0,11	b = Zahl der Gramm
0,556	0,02062	467,7	22,68	0,00	atome
0,636	0,02358	532,7	22,59	-0,09	c = gemessene Wärme-
0,749	0,02777	622,4	22,41	-0,27	menge in Joule
0,823	0,03052	684,6	22,43	-0,25	d = Lösungswärme pro
0,907	0,03363	751,7	22,35	-0,33	Grammatom in kJ
1,155	0,04283	968,5	22,61	-0,07	e = Abweichung vom
1,252	0,04642	1055,6	22,74	+0,06	Mittelwert
					$m_e = \pm 0,17$
					$m_m = \pm 0,02$

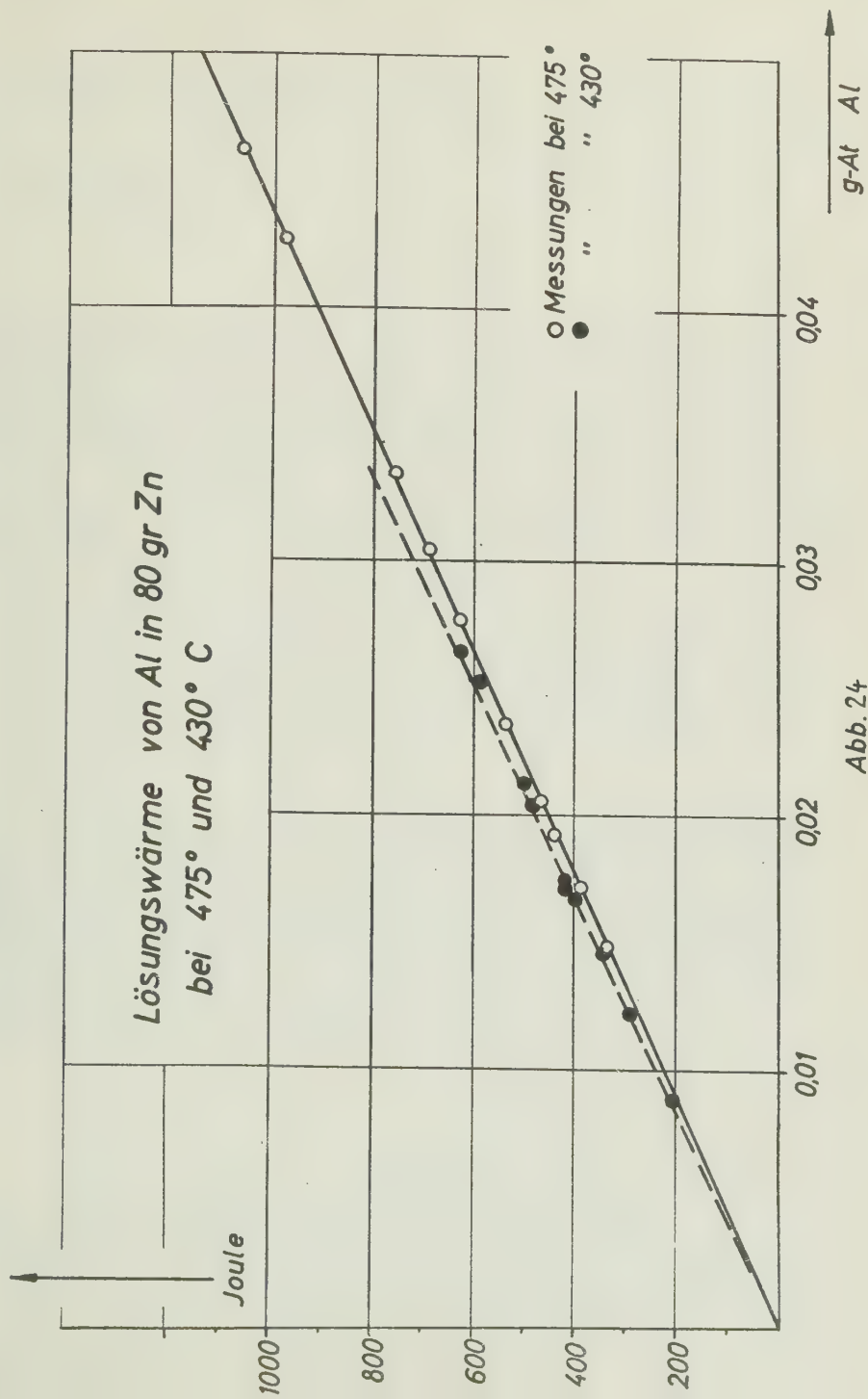


Abb. 24

Die Kombination von Gleichung (1) und (2) ergibt:

$$(1-x) \text{ Al(s)} + x \text{ Cu(s)} = \text{Al}_{1-x}\text{Cu}_x(\text{s}) - (H_2 - H_1) / a \quad (3)$$

und die Bildungswärme von 1 g-Atom der festen Mischphase aus festem Aluminium und Kupfer ist dann

$$H^F = (H_2 - H_1) / a \quad (4)$$

Der Unterschied zur Bestimmung der Bildungswärme im System Cu-Zn ist dadurch gegeben, dass die Cu-Zn-Mischphasen durch Auflösen im flüssigen Zink zu einer binären flüssigen Mischphase untersucht wurden. Es ergaben sich primär die Bildungswärmen aus festem Kupfer und flüssigem Zink. Für die Bildungswärme aus den festen Randkomponenten musste die extrapolierte Schmelzwärme des Zinks berücksichtigt werden. Im System Cu-Al und auch im folgenden System Al-Mg dagegen erfolgt die Auflösung zu einer ternären flüssigen Mischphase; die Bildungswärmen werden also sofort für die festen Komponenten Kupfer und Aluminium bzw. Aluminium und Magnesium erhalten.

Die Bestimmung der Lösungswärme H_2 des mechanischen Gemenges von Aluminium und Kupfer ist etwas komplizierter, weil diese von den Mengen beider Metalle, also von zwei Variablen abhängt. Ausserdem ist die Lösungsgeschwindigkeit der beiden Metalle etwas verschieden (der Lösungsprozess des Aluminiums ist meist eher beendet als der des Kupfers).

Da aber jeweils höchstens einige 0,01 g-Atom der festen Metalle gelöst wurden, war die Lösungswärme eine lineare Funktion der Menge der gelösten Substanz und es konnte auch hier der Einfluss der Wechselwirkungen der gelösten Atome innerhalb der Fehlergrenzen vernachlässigt werden. Dies vereinfachte natürlich die Bestimmung und die formelmässige Darstellung von H_2 . Aus Tabelle 18 bzw. Figur 25 geht hervor, dass sich die Lösungswärmen der Gemenge Aluminium und Kupfer additiv verhalten, wie man aus obigem folgern kann.

Die Lösungswärmen der beiden Randkomponenten werden daher angesetzt zu:

$$(1-x) \text{ Al(s)} + b \text{ ZnAl}_{\text{qu}}(1) = \text{Al}_{1-x+b \cdot \text{qu}}\text{Znb}(1) - H_3 (1-x) \quad (5)$$

$$x \text{ Cu(s)} + b \text{ ZnAl}_{\text{qu}}(1) = \text{Cu}_x\text{ZnbAl}_{\text{qu}}(1) - H x \quad (6)$$

Daraus ergibt sich die Gleichung für die mechanischen Gemenge:

$$(1-x) \text{ Al(s)} + x \text{ Cu(s)} + b \text{ ZnAl}_{\text{qu}}(1) = \text{Al}_{1-x+b \cdot \text{qu}}\text{Cu}_x\text{Znb} - H_3 (1-x) - H_4 x \quad (7)$$

Tabelle 18

Mechanische Gemenge; System Cu-Al

a	b	c	d	e	f	g
0,094	0,00349	1,767	0,02781	0,03130	11,15	-646,3
0,160	0,00593	1,446	0,02276	0,02869	20,67	-443,5
0,209	0,00775	1,184	0,01863	0,02638	29,38	-308,9
0,279	0,01034	1,114	0,01753	0,02787	37,10	-218,5
0,616	0,02284	0,926	0,01457	0,03741	61,05	+150,8
0,603	0,02236	0,608	0,00957	0,03193	70,03	+264,1
0,841	0,03118	0,556	0,00875	0,03993	78,09	+478,4
0,865	0,03207	0,219	0,00345	0,03552	90,29	+643,6

h	i	k	
20,65	20,39	0,26	
15,46	15,77	0,31	
11,71	11,54	0,16	Mittlerer Fehler der
7,84	7,79	0,05	Einzelmessung:
4,03	3,84	0,19	$m_e = \pm 0,19$
8,27	8,20	0,07	$m_m = \pm 0,07$
11,98	12,12	0,14	
18,12	18,04	0,08	

a = Aluminium in Gramm

b = Grammatom Aluminium

c = Kupfer in Gramm

d = Grammatom Kupfer

e = Summe der Grammatome

f = Atom-% Aluminium

g = gemessene Wärmetönung in Joule

h = Lösungswärme pro Grammatom in kJ (gemessen)

i = Lösungswärme pro Grammatom in kJ (berechnet nach Gl. 10)

k = h - i

Die Auswertung erfolgt nun in der bekannten Weise durch Ausgleichsrechnung, wobei der Wert von H_4 aus Gleichung (6) vom System Cu-Zn übernommen werden konnte. Man erhält für die Lösungswärmen des festen Aluminiums und Kupfers in 80 g der flüssigen Zink-Aluminium-Mischphase:

$$H_3 = +22,68 \cdot (1-x) \quad \text{kJ/g-At} \quad (8)$$

$$H_4 = -25,69 \cdot x \quad \text{kJ/g-At} \quad (9)$$

und damit für die Grössen H_3 und H_4 in Gleichungen (5) und (6) +22,68 und -25,69.

Als Gleichung für das mechanische Gemenge (siehe Gleichung 7) von Aluminium und Kupfer ergibt sich:

$$y = -25,81 + 48,57 x_{\text{Al}} \quad (10)$$

Die dabei erhaltenen Werte für H_3 und H_4 betragen -22,76 und +25,81 kJ. Der Unterschied zu den aus Gleichungen (8) und (9) berechneten Werten beträgt 0,5 bzw. 0,4%, liegt somit innerhalb der Fehlergrenze. Der mittlere Fehler bei den Messungen der unverbundenen Gemenge beträgt 1,6%, das sind bei einer mittleren gemessenen Wärmemenge von 368 Joule etwa 5,8 Joule.

3d) Bestimmung der Bildungswärmen der festen Al-Cu-Mischphasen bei 475°

Nach Bestimmung der Lösungswärme der unverbundenen Gemenge von Aluminium und Kupfer in der flüssigen Zink-Aluminium-Mischphase wurden insgesamt 81 Bestimmungen der Lösungswärme bei den 27 in Tabelle 19 aufgeführten Konzentrationen des Kupfers zwischen 5,6 und 89,3 At-% Aluminium ausgeführt. Daran liegen die Konzentrationen der Proben 1 bis 6 im Kupfermischkristall, 7 in der γ_2 -Phase, die übrigen verteilen sich je einer auf die homogenen Gebiete und jeweils 2 Kontrollpunkte in die heterogenen Gebiete.

Tabelle 19

Die Lösungswärmen der Cu-Al-Legierungen

Nr.	x (Al)	a	b	c	d	e
1	0,0569	1,872	0,03046	583,9	19,17	$-19,21 \pm 0,12$
		1,563	0,02543	484,8	19,06	
		1,898	0,03081	597,4	19,39	
2	0,0893	1,598	0,02651	418,6	15,79	$-15,83 \pm 0,05$
		1,647	0,02733	431,8	15,80	
		1,611	0,02672	424,8	15,90	
3	0,0999	1,613	0,02695	384,8	14,28	$-14,29 \pm 0,05$
		1,246	0,02081	298,8	14,36	
		1,430	0,02387	339,5	14,22	
4	0,1307	1,497	0,02548	287,2	11,27	$-11,18 \pm 0,07$
		1,564	0,02662	298,1	11,20	
		1,892	0,03231	356,6	11,07	
5	0,1506	1,696	0,02923	265,0	9,07	$-9,16 \pm 0,06$
		1,845	0,03179	291,7	9,18	
		1,731	0,02983	275,6	9,24	
6	0,1701	1,505	0,02625	178,0	6,78	$-6,82 \pm 0,10$
		1,728	0,03014	202,2	6,71	
		1,637	0,02856	199,1	6,97	
7	0,2074	2,213	0,03954	176,7	4,47	$-4,61 \pm 0,13$
		1,390	0,02484	113,3	4,56	
		1,885	0,03370	162,1	4,81	
8	0,2604	1,837	0,03401			$+0,20$
		1,946	0,03602	6-7	0,20	
		1,619	0,02997			
9	0,2936	1,972	0,03736	107,9	2,89	$+3,01 \pm 0,11$
		2,164	0,04099	132,0	3,22	
		2,007	0,03801	111,0	2,92	
10	0,3177	1,941	0,03737	164,6	4,41	$+4,53 \pm 0,25$
		2,025	0,03899	166,8	4,28	
		2,193	0,04224	207,6	4,92	

Nr.	x (Al)	a	b	c	d	e
11	0,3255	1,762	0,03413	162,5	4,76	$+ 4,80 \pm 0,03$
		1,815	0,03516	169,1	4,81	
		1,721	0,03333	161,0	4,83	
12	0,3332	1,990	0,03874	206,2	5,32	$+ 5,33 \pm 0,06$
		2,393	0,04661	252,6	5,42	
		2,020	0,03935	206,1	5,24	
13	0,3409	1,998	0,03913	262,6	6,71	$+ 6,66 \pm 0,03$
		2,067	0,04047	269,9	6,67	
		2,108	0,04126	272,3	6,60	
14	0,3485	1,887	0,03715	294,0	7,92	$+ 8,27 \pm 0,57$
		2,094	0,04121	319,6	7,76	
		2,006	0,03949	360,4	9,13	
15	0,3560	1,609	0,03186	292,2	9,17	$+ 9,15 \pm 0,05$
		1,821	0,03604	331,9	9,21	
		1,750	0,03465	314,3	9,07	
16	0,3633	1,449	0,02884	263,5	9,14	$+ 8,92 \pm 0,23$
		1,663	0,03308	298,9	9,04	
		2,302	0,04581	393,1	8,58	
17	0,3779	1,754	0,03529	335,3	9,50	$+ 9,58 \pm 0,05$
		1,801	0,03622	348,1	9,61	
		1,682	0,03383	325,8	9,63	
18	0,3922	1,801	0,03660	343,5	9,39	$+ 9,54 \pm 0,11$
		1,873	0,03808	369,6	9,71	
		1,819	0,03697	351,9	9,52	
19	0,4198	1,827	0,03791	426,5	11,25	$+11,37 \pm 0,07$
		1,535	0,03187	365,9	11,48	
		1,609	0,03339	38,3	11,39	
20	0,4399	1,695	0,03572	443,6	12,42	$+12,35 \pm 0,05$
		1,376	0,02899	355,7	12,27	
		2,254	0,04751	587,0	12,36	
21	0,4656	1,912	0,04110	586,9	14,28	$+16,12 \pm 0,08$
		1,486	0,03195	463,6	14,51	
		1,779	0,03824	549,1	14,36	

Nr.	x (Al)	a	b	c	d	e
22		1,668	0,03657	584,4	15,98	
	0,4904	1,899	0,04164	689,3	16,55	$+16,12 \pm 0,26$
		1,738	0,03811	602,7	15,81	
23		1,651	0,03795	642,9	16,94	
	0,5483	1,345	0,03090	554,8	17,96	$+17,48 \pm 0,36$
		1,370	0,03151	553,0	17,55	
24		1,610	0,03908	735,2	18,81	
	0,6110	1,569	0,03808	710,6	18,66	$+18,82 \pm 0,11$
		1,415	0,03435	652,2	18,99	
25		1,177	0,03020	605,5	20,05	
	0,6719	1,091	0,02799	558,4	19,95	$+19,99 \pm 0,04$
		1,275	0,03272	653,7	19,98	
26		1,405	0,03861	782,6	20,27	
	0,7424	1,488	0,04090	862,6	21,09	$+20,71 \pm 0,29$
		1,578	0,04335	900,4	20,77	
27		1,462	0,04734	1028,2	21,72	
	0,8929	1,681	0,05441	1179,6	21,68	$+21,64 \pm 0,08$
		1,284	0,04157	895,0	21,53	

a = Menge der aufgelösten Legierung in Gramm

b = Anzahl der Grammatome der Legierung

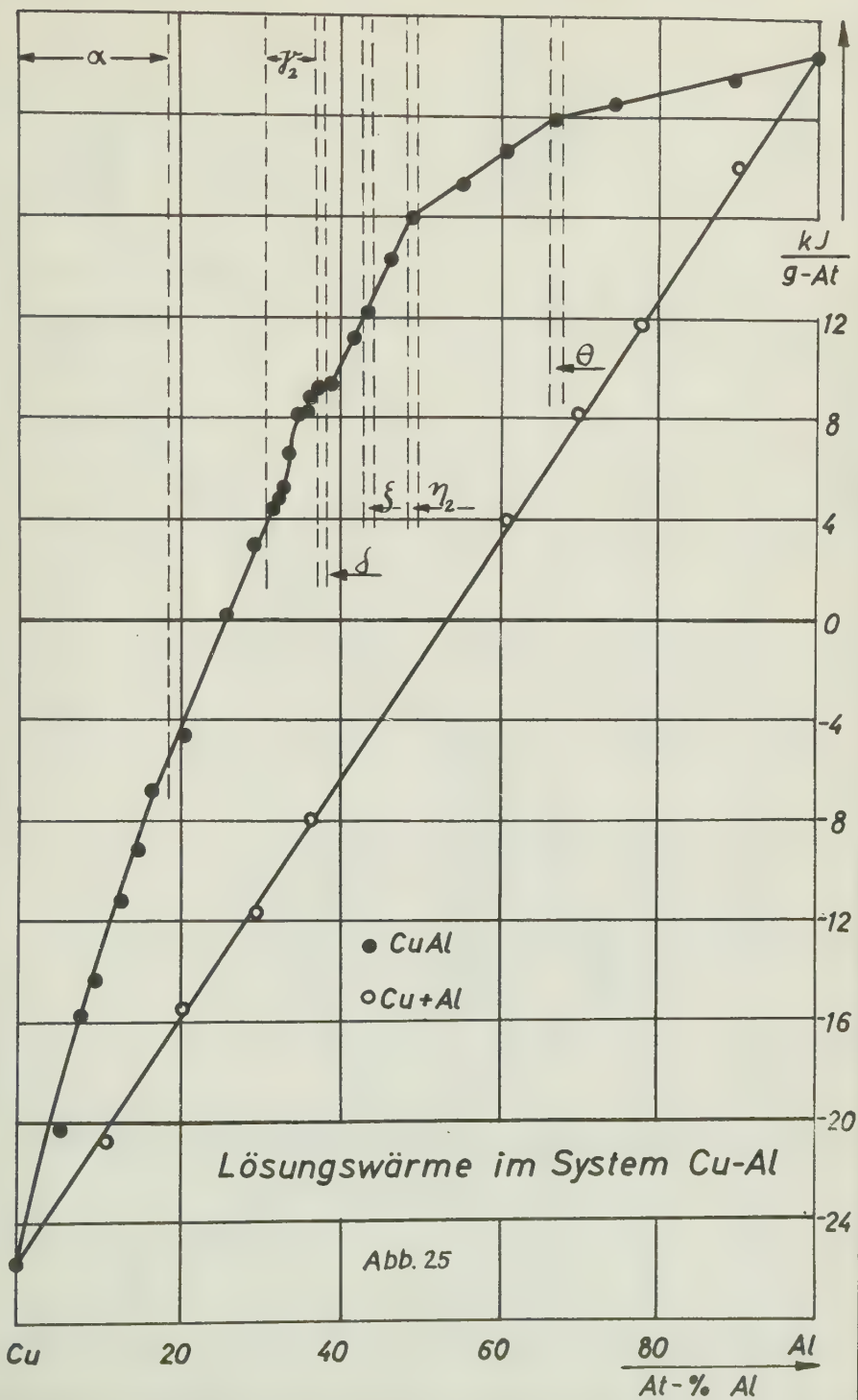
c = gemessene Wärmemenge in Joule

d = Lösungswärme pro Grammatom in kJ

e = Mittelwert von d

$$m_e = \pm 0,18$$

$$m_m = \pm 0,03$$



Bildungswärme im System Cu-Al bei 475°

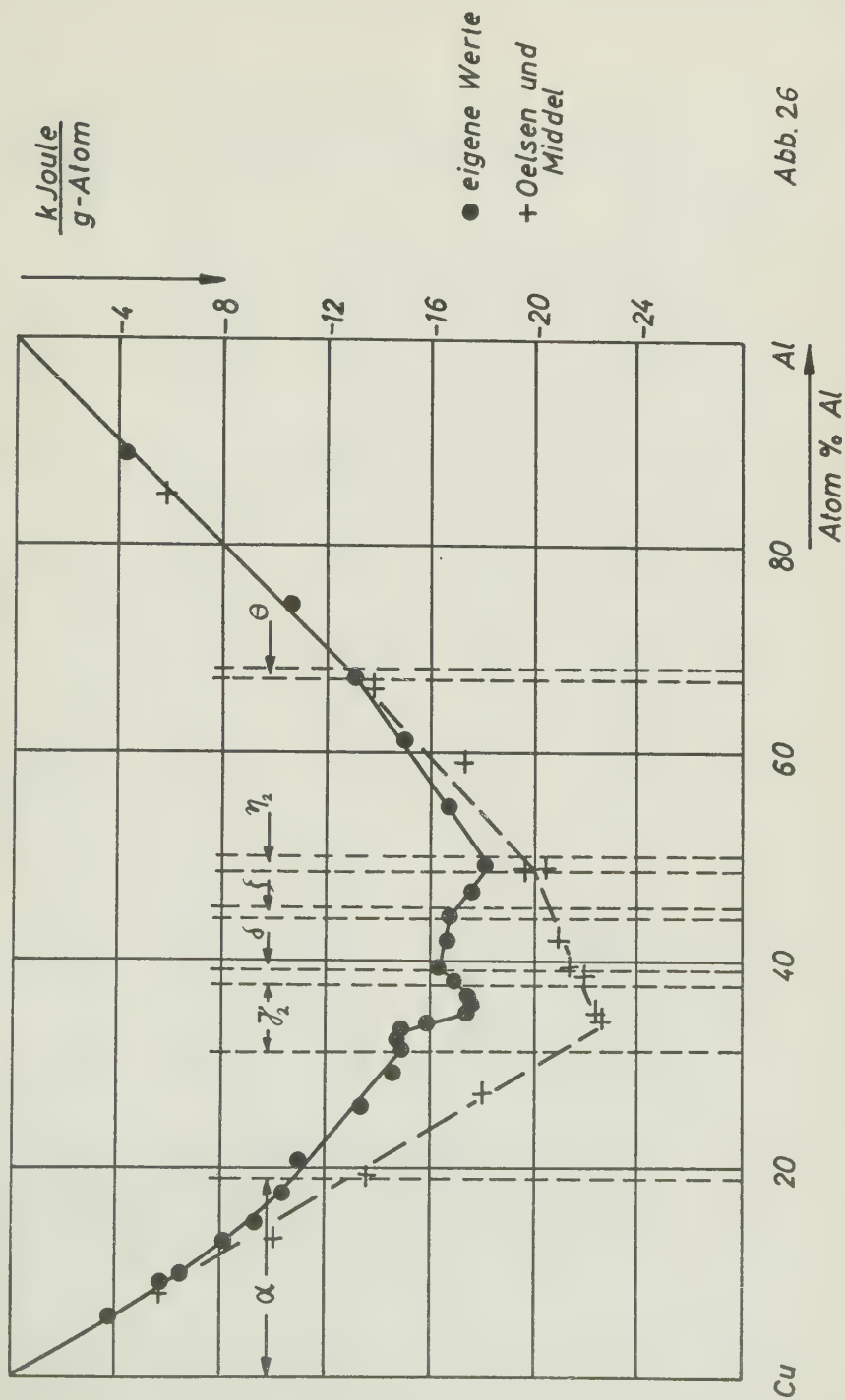


Abb. 26

Tabelle 20

Berechnung der Bildungswärmen im System Cu-Al bei 475°

Nr.	x (Al)	a	b	c
1	0,0569	-19,21	-22,89	- 3,68
2	0,0893	-15,83	-21,37	- 5,54
3	0,0999	-14,29	-20,86	- 6,57
4	0,1307	-11,18	-19,37	- 8,19
5	0,1506	- 9,16	-18,41	- 9,25
6	0,1701	- 6,82	-17,17	-10,35
7	0,2074	- 4,61	-15,60	-10,99
8	0,2604	+ 0,20	-13,16	-13,38
9	0,2936	+ 3,01	-11,49	-14,50
10	0,3177	+ 4,53	-10,32	-14,85
11	0,3255	+ 4,80	-10,00	-14,80
12	0,3332	+ 5,33	- 9,57	-14,90
13	0,3409	+ 6,66	- 9,25	-15,91
14	0,3485	+ 8,27	- 9,18	-17,44
15	0,3560	+ 9,15	- 8,52	-17,67
16	0,3633	+ 8,92	- 8,48	-17,40
17	0,3779	+ 9,58	- 7,46	-17,04
18	0,3922	+ 9,54	- 6,82	-16,36
19	0,4198	+11,37	- 5,42	-16,79
20	0,4399	+12,35	- 4,41	-16,76
21	0,4656	+14,38	- 3,20	-17,58
22	0,4904	+16,12	- 1,97	-18,09
23	0,5483	+17,48	+ 0,83	-16,65
24	0,6110	+18,82	+ 3,86	-14,96
25	0,6719	+19,99	+ 6,81	-13,18
26	0,7424	+20,71	+10,22	-10,49
27	0,8929	+21,64	+17,50	- 4,14

a = Lösungswärme der Legierung gemäss Gleichung (1)

b = Lösungswärme der unlegierten Metalle gemäss Gleichung (2)

c = berechnete Bildungswärme nach Gleichung (4) in kJ/g-At

3e) Vergleich mit Literaturwerten und Besprechung der Ergebnisse

Ältere Bestimmungen der Bildungswärme einiger ausgewählter Zusammensetzungen (Al_2Cu , AlCu und AlCu_3) des Systems Cu-Al nach dem Lösungsverfahren durch Rolla (35) und Roos (36) führten zu Daten, die späteren Nachprüfungen nicht standhielten. Einer der Gründe hierfür dürfte darin liegen, dass die Autorenen Versuchsdaten verschiedener Herkunft benutzten, um die gesuchte Wärmetönung nach dem Hess'schen Satz berechnen zu können. Es ist also nicht verwunderlich, dass unwahrscheinliche Werte angegeben werden, und zwar für Al_2Cu rund $-134 \pm 7,2$, für AlCu -136 kJ und für AlCu_3 sogar $+56$ kJ/g-At.

Die bisher einzige Messung der Bildungswärmen wurde von Oelsen und Middel erhalten (34). Ihre Ergebnisse sind in Figur 26 als gestrichelte Kurve eingetragen. Sie mischten die geschmolzenen Metalle direkt in verschiedenen Verhältnissen; dabei verwendeten sie ein grosses Kalorimeter bei Zimmertemperatur. Im Hinblick auf die ziemlich komplizierte Natur des Phasendiagramms ist es denkbar, dass diese Methode nicht immer zur völligen Erreichung des stabilsten Zustandes geführt hat. Ausserdem kann mit diesem Verfahren kein genauer Verlauf der H^F -Konzentrationskurve erreicht werden; die Werte stimmen nur auf $\pm 12\%$. Im Anfang der α -Phase (bis etwa 15 Atom-% Al) und im Gebiet 60-100 At-% stimmen die Werte von Oelsen und Middel gut mit den unseren überein. Im Bereich der γ_2 -Phase weichen sie am stärksten von unseren Messpunkten ab. Die Methode dieser Autoren, die Bildungswärme zu bestimmen, eignet sich besonders gut, um Näherungswerte zu erhalten. Sie kann aber ausserdem nur bei verhältnismässig hohen Bildungswärmen zu einigermaßen brauchbaren Ergebnissen führen.

Beim Betrachten der Bildungswärme ist natürlich der Verlauf zwischen 30 und 50 At-%, also besonders bei Phasen mit ausgedehnten Existenzbereichen am interessantesten. Der α -Mischkristall zeigt eine leichte Krümmung, die bei den meisten untersuchten Systemen zu beobachten ist (siehe Abb. 26). Dieser Anstieg nach positiven Werten an der Phasengrenze lässt sich mit der Theorie von Mott und Jones deuten. Diese Autoren deuten nämlich die VEK-Regel der Hume-Rothery-Legierungen damit, dass ein neues Gitter gebildet wird, wenn im vorhergehenden das Leitfähigkeitsband bis zur maximalen Termdichte aufgefüllt ist. Wäre dies nicht der Fall, so müssten die Valenzelektronen sehr rasch höhere Energien aufnehmen, da beim weiteren Zulegieren von höherwertigem Metall die Energieterme pro Energieintervall immer kleiner werden. Um dies zu verhindern, wird deshalb nach den beiden Autoren ein neues Gitter gebildet, für das das Maximum von $N(E)$ nach höheren Energien verschoben ist. Die Elektronen können also jetzt in niedrigeren Energiestufen untergebracht werden.

Deshalb müsste die Bildungswärme in der Nähe einer Phasengrenze mit steigender VEK die Tendenz zum Anstieg nach positiven Werten aufweisen.

Dieser Verlauf ist ausserdem bei den α -Mischkristallen im System Cu-Zn und auch ganz schwach in der β -Phase desselben Systems zu beobachten.

In früheren Arbeiten wurde dieser Anstieg der Bildungswärme in den Systemen Ag-Al (42) und Ag-Zn (13) beobachtet, wobei dieses Verhalten der Bildungswärme im zweiten System besonders ausgeprägt war. Im allgemeinen ist aber dieser eben erwähnte Anstieg der Bildungswärme nach unseren Ergebnissen nur selten in einem grösseren Konzentrationsbereich zu verfolgen, weil die betreffenden Phasen in der Regel schon vorher instabil werden und von stabileren Bereichen verdrängt werden.

In diesem Zusammenhang sei ausserdem noch erwähnt, dass dieser Anstieg nach positiveren Werten an den Phasengrenzen überhaupt erst mit den neueren Messmethoden festgestellt werden kann. Feinheiten im Verlauf der Bildungswärme dieser Art konnten früher auch bei sehr guten Versuchsbedingungen nicht gefunden werden.

Auffallend ist, dass an der Phasengrenze die Bildungswärme in diesem System schon sehr gross ist und mit ca. 16 kJ/g-At die Bildungswärme der anderen untersuchten Systeme übertrifft. Die grosse Bildungswärme macht sich auch in der Lösungsgeschwindigkeit bemerkbar. Während dieselbe beim System Cu-Cd sehr gross war, im System Cu-Zn sich schon verminderte, war sie in diesem System fast auf die Hälfte der Grösse vom ersten System abgesunken. Dadurch kann man also erste Schlüsse auf die Grösse der Bildungswärme ziehen. In der Tat bestätigt sich auch dieses Verhalten beim System Al-Mg. Denn hier war die Auflösungsgeschwindigkeit nach Beseitigung der Oxydationsschwierigkeiten wieder fast so wie beim System Cu-Cd. Die Bildungswärme der beiden Systeme sind ja auch im Vergleich zu Cu-Al sehr klein (4 und 2 kJ im Vergleich zu etwa 16 kJ/g-At)

Der Verlauf der Bildungswärme im Gebiet der γ_2 - und δ -Phase ist durch insgesamt 9 Messpunkte hinreichend genau festgelegt. Interessant ist der anfangs flache Verlauf der Bildungswärme, um dann ziemlich schnell-ähnlich dem System Al-Mg- auf ein Minimum abzufallen. Nach einem Ansteigen fällt die Bildungswärme über die ξ -Phase auf ein zweites Minimum in der η_2 -Phase ab. Dies scheint die Vermutung von Weibke und Kubaschewski zu bestätigen, die der η_2 -Phase eine ähnlich grosse Stabilität wie der γ_2 -Phase zuschrieben.

Der übrige Verlauf der Bildungswärme bietet keine Besonderheiten. Die jeweiligen Kontrollpunkte in den heterogenen Gebieten bestätigen das additive Verhalten der Bildungswärme in zweiphasigen Gebieten. Die homogenen Gebiete haben einen so geringen Existenzbereich, dass keine Abhängigkeit von der Konzentration festgestellt werden kann.

4. Al-Mg (430°)

Das Phasendiagramm dieses Systems ist ebenfalls gut bekannt. Die β -Phase wurde zuerst für hexagonal oder isomorph mit Cu_4Cd_3 gehalten. H. Perltz fand aber, dass sie eine kubisch-flächenzentrierte Struktur besitzt mit 1,173 Atomen in der Einheitszelle und einem Gitterabstand von 28,13 Å (?).

Die ε -Phase scheint eine komplexe Struktur niedriger Symmetrie zu besitzen. Die Pulveraufnahme ist einfacher als die der γ -Phase. Diese wiederum ist isotyp mit dem α -Mn (A 12). Man vermutet, dass sie auf der idealen Zusammensetzung $\text{Mg}_{1,7}\text{Al}_{1,2}$ beruht. Die Gitterkonstante verändert sich linear von 10,469 Å bei 51,6 Atom-% Magnesium auf 10,591 Å bei 61,5 Atom-% (10).

4a) Herstellen und Prüfen der Legierungen

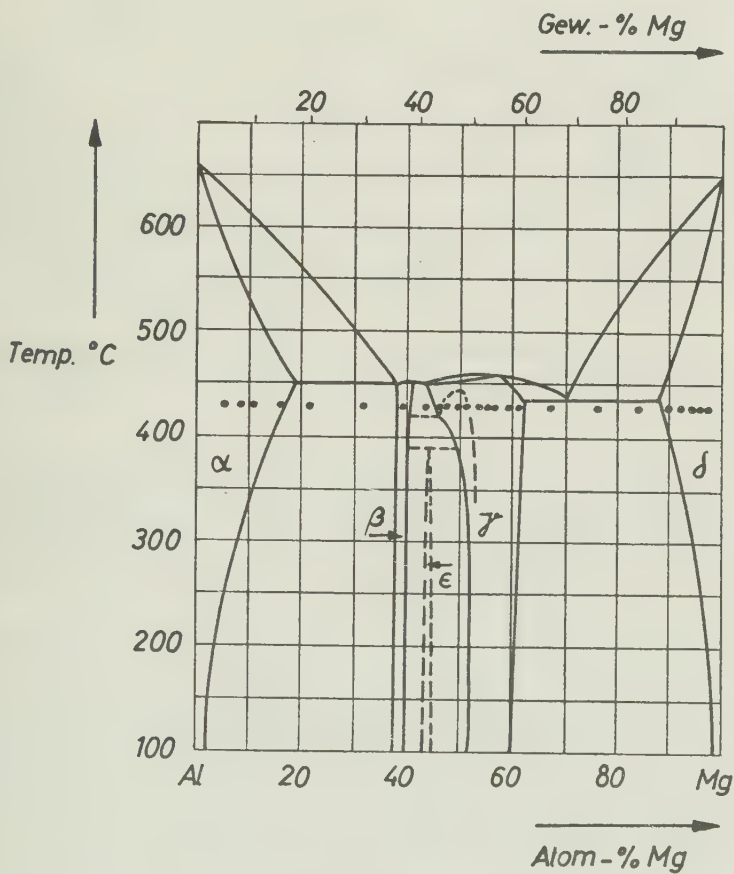
Verwendet wurden zur Legierungsherstellung Aluminium in Blöckchen und Magnesium in Stangen (beide von der Firma Riedel de Häen). Da sowohl Aluminium, besonders aber auch Magnesium sehr leicht oxydiert, musste jeder geringste Luftzutritt zu den Metallen vermieden werden. Durch wiederholtes Auspumpen und nachfolgendem Füllen mit Argon wurde dies in befriedigender Weise erreicht.

Die Legierungen wurden in sog. Degussit-Tiegeln (99,5% Al_2O_3) geschmolzen, da Tonerdetiegel für Aluminium und in besonderem Masse natürlich auch für Magnesium unbrauchbar waren. Mit einem Stab aus Degussit wurde die flüssige Schmelze mehrmals kräftig gerührt. Silicium und chemisch weniger fest gebundener Sauerstoff reagieren ja mit Aluminium und besonders mit Magnesium zu Silikaten und Oxyden.

Alle Proben wurden bis etwa 700° erwärmt und nach einiger Zeit auf die Versuchstemperatur abgekühlt. Dort wurde sie einige Stunden gelassen. Die Proben Nr. 1-4, 7-17 und 21-25 wurden ausserdem noch 2 Tage bei 430° getempert und nachher im Eiswasser abgeschreckt.

Diese Legierungen wurden auch durch mikroskopische Untersuchungen geprüft, ob die gewünschte Phase entstanden war. Als Ätzmittel der Metallschliffe diente Phosphorsäure. Die Ätzdauer betrug bei Zimmertemperatur etwa 30 sec. Es wurden jedesmal die dem Zustandsdiagramm entsprechenden Phasen beobachtet.

Alle Proben wurden vor den Messungen auf Grob- und Feinsäigerung geprüft. Diese wurde aber nie beobachtet. Die Konzentration wurde aus der Einwaage berechnet, da die Gewichtsunterschiede zwischen Ein- und Auswaage höchstens 0,25% des Gesamtgewichtes betrug. Da auch Gewichtsverluste durch Rückstände im Tiegel auftraten, waren die Verdampfungsverluste an Magnesium also vernachlässigbar klein. Auf eine zweite Berechnung der Zusammensetzung konnte also verzichtet werden.



Zustandsdiagramm Al - Mg

4b) Die Lösungswärmen der Randkomponenten, der unverbundenen Gemenge und der festen Mischphasen

Als Lösungsmittel für festes Aluminium und Magnesium wurde Zink benutzt, dem pro Probe 200 mg Aluminium zugesetzt wurden, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch Oxydation des Aluminiums bzw. des Magnesiums zu verhindern. Denn wie bereits erwähnt, besteht die Gefahr, dass geringe Mengen Sauerstoff im Zink enthalten sind, die jedoch voll ausreichen würden, die Ergebnisse zu verfälschen. Durch Zusatz von 200 mg Aluminium wird dieser Sauerstoff von vornherein gebunden. Die Bildungswärme von Aluminium-Oxyd beträgt bekanntlich (siehe Cu-Al) etwa 800 kJ/g-At. Sie übersteigt die gesuchten Bildungswärmen fast um den Faktor 10^3 . Es können also schon - um eine Genauigkeit von 1% erzielen zu wollen - chemisch nicht mehr nachweisbare Mengen von Sauerstoff ausreichen, um die Messungen zu verfälschen.

Auf die Methode der Messung der Lösungswärmen soll hier nicht näher eingegangen werden; dies wurde schon mehrmals an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

Dem Lösungsvorgang der festen Mischphasen stellten sich einige Schwierigkeiten entgegen, da das bisher benutzte Argon als Schutzgas offenbar noch Spuren von Sauerstoff enthielt, die genügten, dass sich die Legierungsproben mit einer dünnen, aber zusammenhängenden Oxydschicht überzogen. Dadurch wurde die Auflösung entweder hinausgezögert oder ganz verhindert.

Es mussten also Vorkehrungen getroffen werden, um das Argon völlig sauerstofffrei zu machen. Dazu wurde das Argon, gereinigt durch ein Natrium-Kalium-Gemisch, zunächst über glühendes Kupfer (ca. 700°) geleitet, das den Sauerstoff binden sollte. Es trat bei dieser Art von Reinigung zwar eine Besserung der Lösungsvorgänge ein, aber das Ergebnis war noch nicht zufriedenstellend.

Eine zweite Art von Reinigung - ein sog. Kupferturm mit einem Kupferkatalysator - brachte dann den gewünschten Erfolg. Dieser Katalysator wird bei etwa 150° mit Wasserstoff reduziert, wobei sich Wasser abscheidet als Zeichen des Sauerstoffentzuges. Der reduzierte Katalysator arbeitet nun bei derselben Temperatur und entzieht dem Argon quantitativ den Sauerstoff.

In dieser Weise wird die Bildung der störenden Oxydschicht offenbar verhindert. Jedenfalls wurden so die oben beschriebenen Schwierigkeiten eliminiert.

Bei der Legierungsherstellung wurde erwähnt, dass die Proben nur in Degussit-Tiegeln geschmolzen werden konnten. Die Auflösung von reinem Magnesium konnte aber doch in Glasbechern vorgenommen werden, ohne dass eine Verfälschung der Ergebnisse zu befürchten war. Dies war aber nur möglich, weil durch die Auflösung die Konzentration, somit auch die Aktivität des Magnesiums so weit herabgesetzt war, dass es die Glasgefäße nicht mehr angreifen konnte.

Tabelle 21

Zusammensetzung der Al-Mg-Legierungen

Nr.	Phase	a	b	c	d	e	f	g
1	α	17,910	0,943	18,853	95,00	5,00	94,48	5,52
2	α	18,588	2,065	20,653	90,00	10,00	89,02	10,98
3	α	18,217	2,602	20,819	87,50	12,50	86,33	13,67
4	α	19,906	3,513	23,419	85,00	15,00	83,64	16,36
5	$\alpha + \beta$	15,314	3,830	19,144	79,99	20,01	78,28	21,72
6	$\alpha + \beta$	13,871	5,940	19,811	70,02	29,98	67,80	32,20
7	β	13,825	8,126	21,951	62,98	37,02	60,54	39,46
8	$\beta + \gamma$	15,091	10,091	25,151	60,00	40,00	57,09	42,91
9	γ	12,520	9,837	22,357	56,00	44,00	53,44	46,56
10	γ	11,751	9,614	21,362	54,99	45,01	52,43	47,57
11	γ	11,044	9,989	21,033	52,51	47,49	49,93	50,07
12	γ	9,193	9,191	18,384	50,01	49,99	47,43	52,57
13	γ	9,321	9,898	19,219	48,50	51,50	45,92	54,08
14	γ	9,478	10,690	20,168	47,00	53,00	44,44	55,56
15	γ	8,966	10,953	19,919	45,01	54,99	42,46	57,54
16	γ	7,169	9,498	16,667	43,01	56,99	40,50	59,50
17	γ	7,209	10,813	18,022	40,00	60,00	38,35	61,65
18	$\gamma + \delta$	7,243	13,446	21,689	38,01	61,99	32,70	67,30
19	$\gamma + \delta$	4,973	14,893	19,866	25,03	74,97	23,14	76,86
20	$\gamma + \delta$	3,561	17,417	20,978	16,97	83,03	15,56	84,44
21	δ	1,873	15,150	17,023	11,00	89,00	10,03	89,97
22	δ	1,558	18,012	19,570	7,96	92,04	7,24	92,76
23	δ	1,328	19,103	20,431	6,50	93,50	5,89	94,11
24	δ	0,941	17,874	18,815	5,00	95,00	4,53	95,47
25	δ	0,614	19,846	20,560	3,00	97,00	2,72	97,28

a = Gramm Aluminium

b = Gramm Magnesium

c = Einwaage

d = Gewichts-% Aluminium

e = Gewichts-% Magnesium

f = Atom-% Aluminium

g = Atom-% Magnesium

Tabelle 22

Bestimmung der Wasserwerte

a	b	c	
10,808	313,9	0,19	a = Wasserwert in Joule/ μ V
10,807	365,2	0,19	b = entwickelte Wärmemenge
11,183	416,4	0,19	in Joule
11,029	467,3	0,13	c = Abweichung vom Mittelwert
10,969	282,6	0,03	W = $11,00 \pm 0,14$
10,969	346,2	0,03	($\pm 1,14\%$)
11,159	404,4	0,16	$m_e = \pm 0,14$
10,923	406,0	0,07	$m_m = \pm 0,04$
11,090	496,9	0,10	
11,088	540,3	0,09	
10,891	351,2	0,10	

Tabelle 23

Bestimmung der Lösungswärme von Aluminium in 80 g flüssigem Zink bei 430°

a	b	c	d	e
0,239	0,00886	205,7	23,21	-0,01
0,331	0,01225	287,7	23,48	+0,26
0,397	0,01472	343,0	23,30	+0,08
0,454	0,01683	388,6	23,09	-0,13
0,468	0,01735	411,8	23,74	+0,52
0,472	0,01750	413,3	23,62	+0,40
0,550	0,02039	482,0	23,25	+0,03
0,575	0,02130	495,2	23,64	+0,42
0,684	0,02534	583,8	23,04	-0,18
0,714	0,02646	621,2	23,48	+0,26

a = aufgelöste Menge Aluminium in Gramm

b = Zahl der Grammatome

c = gemessene Wärmetönung in Joule

d = Lösungswärme pro Grammatom in kJ

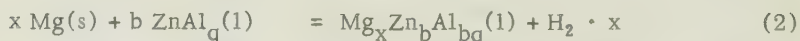
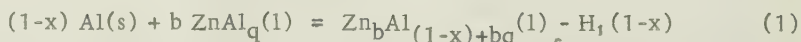
e = Abweichung vom Mittelwert

$m_e = \pm 0,30$

$m_m = \pm 0,09$

Es wurden höchstens 0,025 g-At Magnesium in rund 1,2 g-At Zink aufgelöst; die aufgelöste Menge betrug demnach im Maximalfall nicht ganz 2 Atom-%. Die Nachprüfung, ob eine Reaktion des Magnesiums mit dem Glas trotzdem stattgefunden haben könnte, wurde nun auf folgende Weise durchgeführt:

1. Die Glastiegel wurden nach den einzelnen Messungen genau geprüft, ob sich eine Veränderung der Oberfläche zeigte. Dies wurde aber in keinem der Fälle beobachtet. Alle Glaswände waren ohne die geringste Veränderung auch noch nach den Messungen.
2. Die Abkühlkonstante k würde durch dauernde Reaktionen des Magnesiums mit dem Glas eine Verfälschung gezeigt haben. Auch dies konnte nie beobachtet werden. Die Streuungen des k -Wertes blieben innerhalb der üblichen Fehlergrenzen von $\pm 5\%$. Nachdem sich Reaktionswärmen von etwa 5 Joule während der Nachperiode in einer Verfälschung der Abkühlkonstanten bemerkbar machen würden, scheiden also Wärmemengen aus, die über dieser Grenze liegen und von der möglichen Reaktion zwischen Magnesium und den Glaswänden herrühren.
3. Als weitere Kontrolle diente die Beobachtung der Oberfläche der Probe nach der Messung. Diese war immer blank, es konnte also auch von dieser Seite aus auf keine Reaktion des Magnesiums mit den Glastiegeln geschlossen werden. Der Lösungsvorgang der reinen Metalle lässt sich nun mit folgenden thermochemischen Gleichungen beschreiben:



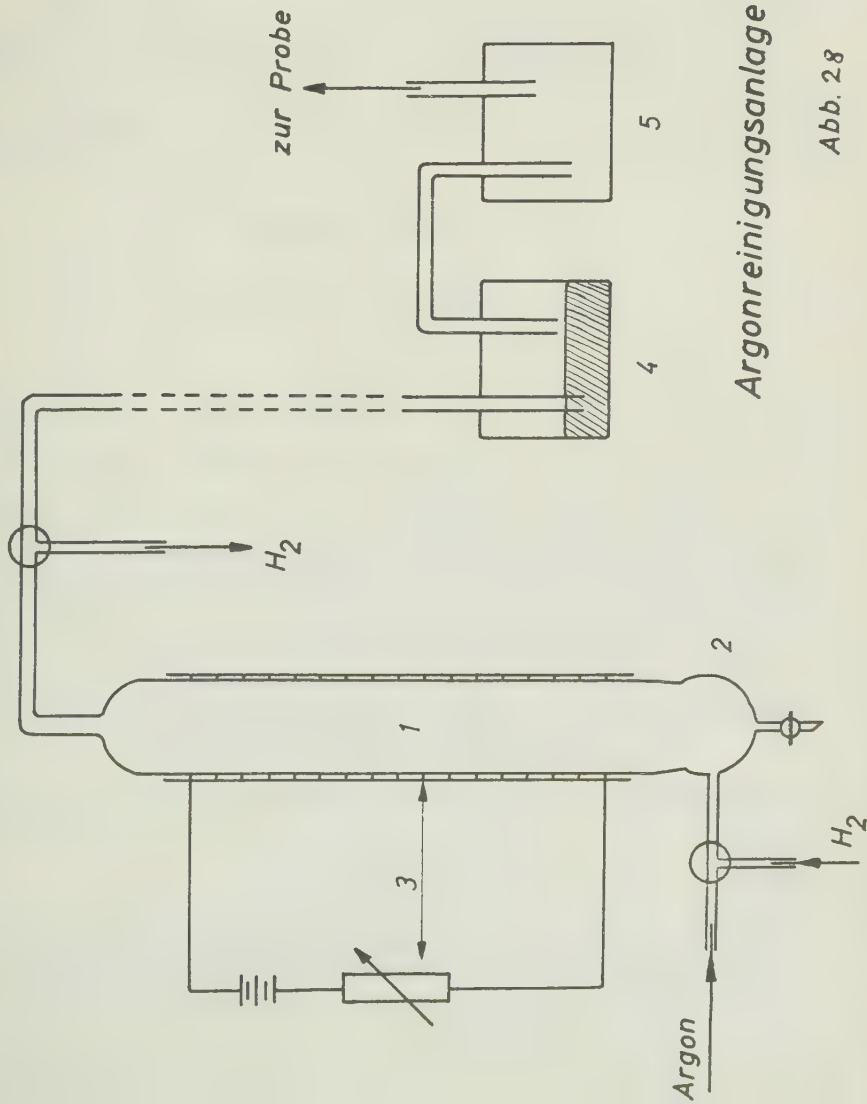
Dabei bedeuten a die Zahl der Grammatome, $b = 1,227$ die konstante Molzahl der Al-Zn-Mischphase, x Magnesium in At-%, q die ebenfalls konstante Menge des Aluminiums in der Mischphase. H_1 ist die Lösungswärme, die beim Auflösen von 1 g-Atom Aluminium frei wird, H_2 ist die Lösungswärme von 1 g-Atom Magnesium. Die Ergebnisse der beiden Messreihen sind in der Tabelle 23 und in der Tabelle 24 aufgezeichnet. Aus den Figuren 24 bzw. 29 lässt sich ausserdem erkennen, dass wiederum die Wärmetönung eine lineare Funktion der aufgelösten Menge Aluminium bzw. Magnesium ist, die Wechselwirkung der gelösten Atome untereinander also nicht berücksichtigt werden braucht.

Die Auswertung der beiden Messreihen erfolgte durch Ausgleichsrechnung, wobei sich folgende Werte für H_1 und H_2 in Gleichung (1) und (2) ergaben:

$$H_1 = 23,22 \text{ kJ/g-At}$$

$$H_2 = -26,04 \text{ kJ/g-At}$$

- 1 Kupferturm
- 2 Auffanggefäß für Wasser
- 3 Heizwendel mit Vorwiderstand
- 4 Na-K-Gemisch
- 5 Sicherheitsgefäß



Argonreinigungsanlage (schematisch)

Für die Lösungswärmen der beiden Randkomponenten erhält man:

$$\begin{aligned} \text{Al} &= (23,22 \pm 0,30) (1-x) \text{ kJ/g-At} = (23,22 \pm 1,3\%) \\ \text{und} \\ \text{Mg} &= (-26,04 \pm 0,52) x \text{ kJ/g-At} = (-26,04 \pm 2\%) \end{aligned}$$

Dabei erkennt man, dass im Vergleich zur Lösungswärme des Aluminiums bei 475° sich bei 430° ein höherer Wert ergibt (siehe Al-Cu); die Lösungswärme des Aluminiums im Zink ist also temperaturabhängig. Der Unterschied der beiden Lösungswärmen beträgt dabei 1,70 kJ bei einer Temperaturdifferenz von etwa 45°, Dieser beträchtliche Unterschied der beiden Lösungswärmen macht sich bereits bei den gemessenen Wärmetönungen bemerkbar (s. Figur 24).

Wegen Gleichung (1) und (2) erhält man für die Gleichung der unverbundenen Gemische:

$$\begin{aligned} a(1-x) \text{ Al}(s) + ax \text{ Mg}(s) + b \text{ ZnAl}_{\text{qu}}(l) &= \\ = \text{Al}_{a(1-x)+b \cdot \text{qu}}^{\text{Mg}_{ax} \text{Zn}_b}(l) - \underbrace{H_1(1-x) + H_2 x}_{H_3} \end{aligned} \quad (3)$$

Für die Legierungsproben erhält man dann

$$a \text{ Al}_{1-x} \text{ Mg}_x(s) + b \text{ ZnAl}_{\text{qu}}(l) = \text{Al}_{a(1-x)+b \cdot \text{qu}}^{\text{Mg}_{ax} \text{Zn}_b}(l) - H_4 \quad (4)$$

Gleichung 3 musste natürlich auch experimentell nachgeprüft werden. Dies geschah durch die Auflösung der sog. mechanischen Gemische. Eine Abweichung vom additiven Verhalten, somit auch ein Einfluss der Wechselwirkungskräfte der aufgelösten Aluminium- und Magnesiumatome würde sich in einer Abweichung von der Lösungsgeraden ergeben. Aus Abb. 30 ist ersichtlich, dass dies nie der Fall war, wie ja auch schon aus den Ergebnissen der Lösungsversuche mit den beiden Randkomponenten zu folgern gewesen wäre. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 25 und Figur 30 eingetragen.

Mit Hilfe der Ausgleichsrechnung ergab sich schliesslich die Gleichung der mechanischen Gemische zu

$$y = 23,48 - 49,52 x \quad (5)$$

Berechnet man aus dieser Gleichung die Werte für $x = 0$ und $x = 1$, also die Lösungswärmen für Aluminium und Magnesium, so ergibt sich 23,48 bzw. -26,04. Diese Werte weichen um 1,0 bzw. 0,0% von den Werten H_1 und H_2 ab.

Tabelle 24

Bestimmung der Lösungswärme von Mg in flüssigem Zink bei 430°

g Mg	g-At	Q [J]	Q/g-At	E	
0,341	0,01402	360,2	25,69	-0,35	
0,359	0,01476	392,6	26,60	+0,56	
0,365	0,01501	402,2	26,79	+0,75	
0,430	0,01768	472,6	26,73	+0,69	$m_e = \pm 0,52$
0,489	0,02011	519,6	25,84	-0,20	$m_m = -0,16$
0,503	0,02068	553,2	26,75	+0,71	
0,521	0,02142	562,8	26,28	+0,24	
0,531	0,02181	573,4	26,29	+0,25	
0,601	0,02467	644,5	26,12	+0,08	
0,613	0,02521	669,0	26,58	+0,54	

Tabelle 25

Mechanische Gemische

a	b	c	d	e	f	g	h
0,836	0,03100	0,091	0,00374	0,03474	10,76	616,6	+17,75
0,738	0,02736	0,130	0,00535	0,03271	16,36	519,8	+15,89
0,508	0,01884	0,160	0,00658	0,02542	25,88	278,6	+10,96
0,463	0,01717	0,238	0,00979	0,02696	36,13	151,2	+ 5,61
0,407	0,01509	0,621	0,02553	0,04062	62,85	317,6	- 7,82
0,347	0,01287	0,644	0,02648	0,03935	67,29	375,0	- 9,53
0,361	0,01339	1,083	0,04453	0,05782	77,01	872,5	-15,09
0,091	0,00337	0,937	0,03853	0,04190	91,96	913,0	-21,79

i

k

+18,15

-0,40

a = Aluminiummenge in Gramm

+15,38

+0,51

b = Grammatomzahl Aluminium

+10,66

+0,30

c = Magnesiummenge in Gramm

+ 5,59

-0,022

d = Grammatomzahl Magnesium

- 7,64

+0,18

e = Summe der Grammatome

- 9,84

-0,31

f = Atom-% Magnesium

-14,66

+0,43

g = gemessene Wärmetönung in Joule

-22,06

-0,27

h = Lösungswärme pro Grammatom (gemessen)

i = Lösungswärme pro Grammatom (berechnet
nach Gleichung 5)

k = h - i

$m_e = \pm 0,36$

$m_m = \pm 0,13$

*Lösungswärme von Mg in 80gr Zn
bei 430°*

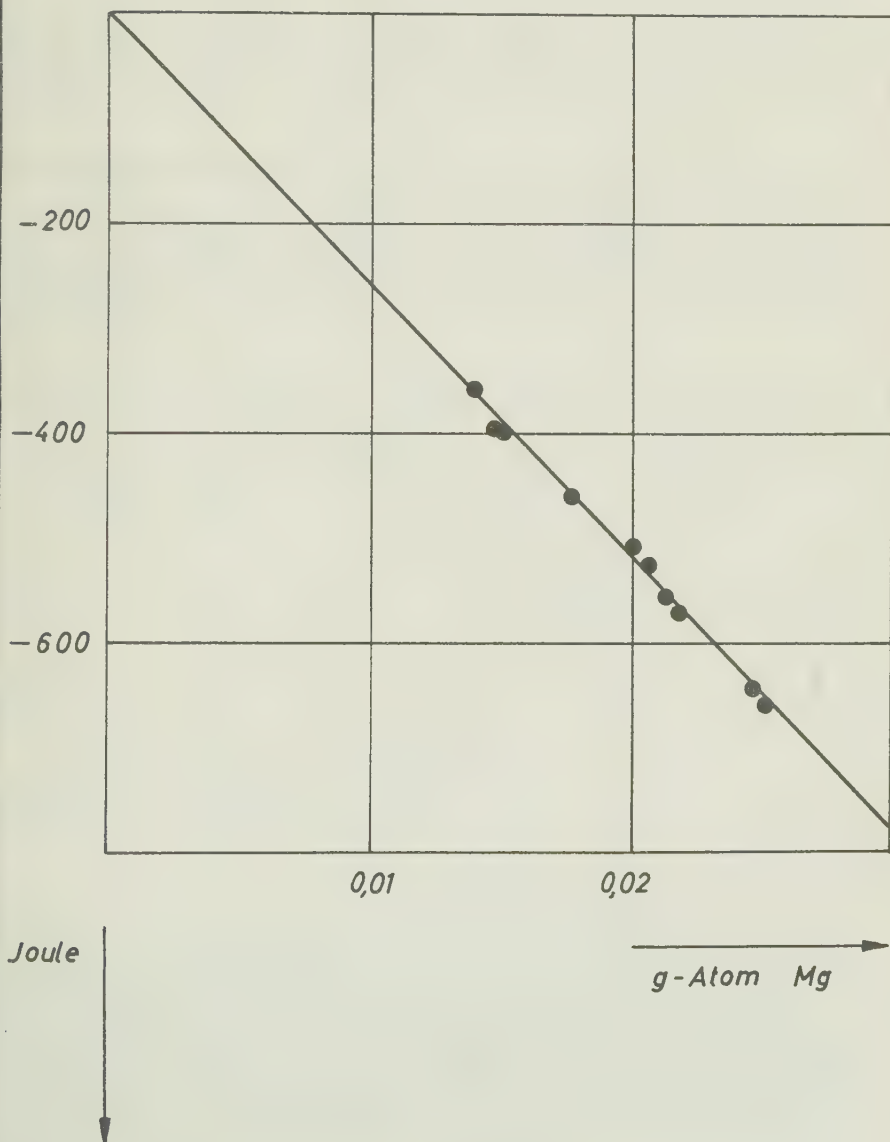


Abb. 29

Diese Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenze. Der mittlere Fehler bei der Bestimmung der unverbundenen Gemenge beträgt 0,36 kJ, das sind etwa 2% bei einer mittleren Wärmetönung von ca. 10 kJ.

Nach der Bestimmung der Lösungswärme der reinen Metalle wurden die Lösungswärmen der festen Mischphasen gemessen. Dies geht nach Gleichung (4) vor sich. Die Werte aus den insgesamt 75 Messungen sind in Tabelle 26 und Figur 30 zu ersehen. Dabei ist zu bemerken, dass in Figur 30 jeweils der Mittelwert aus mindestens drei Versuchen eingetragen ist.

4c) Berechnung der Bildungswärme im festen System Al-Mg bei 431°

Aus den Lösungswärmen der Legierungen und der jeweils entsprechenden Lösungswärme des unverbundenen Gemisches wurde die Bildungswärme berechnet. Aus den Gleichungen (3) und (4) lässt sich nun die Gleichung für die Bildungswärme wie folgt ableiten:

$$a \text{ Al}_{1-x} \text{ Mg}_x(s) + b \text{ ZnAl}_{\text{qu}}(l) = \text{Al}_{a(1-x)+b \cdot \text{qu}} \text{ Mg}_{ax} \text{ Zn}_b(l) - H_4$$

$$a(1-x) \text{ Al}(s) + x \text{ Mg}(s) + b \text{ ZnAl}_{\text{qu}}(l) = -(1-x) H_1 + x H_2$$

$$(1-x) \text{ Al}(s) + x \text{ Mg}(s) = \text{Al}_{1-x} \text{ Mg}_x(s) - \underbrace{\frac{H_4}{a} + (1-x) H_1 - x H_2}_{\underbrace{\frac{H_4}{a} + H_3}_{H_5}}$$

$$1 - x \text{ Al}(s) + x \text{ Mg}(s) = \text{Al}_{1-x} \text{ Mg}_x(s) - H_5 \quad (6)$$

H_5 ist dabei die Bildungswärme und es gilt

$$H_5 = (H_3 - H_4)/a \quad (7)$$

für 1 g-Atom Legierung aus festem Aluminium und Magnesium.

Die 27 Legierungen lagen im Konzentrationsbereich von 5,52 bis 97,28 At-% Mg. Von jeder Probe wurde in mindestens drei Versuchen die Lösungswärme bestimmt. Dabei ist zu bemerken, dass die Legierungen Nr. 9 und 11 eine ziemlich kleine Wärmemenge beim Lösungsvorgang entwickelten; die Fehlergrenzen steigen also hier etwas an. Die Lösungswärme der Legierung Nr. 10 war ausserdem so klein, dass sie nur abgeschätzt werden konnte. Sie liegt in der Grössenordnung von 130 J/g-At.

Tabelle 26

Die Lösungswärmen der Al-Mg-Legierungen

Nr.	x (Mg)	a	b	c	d	e
1	0,0552	0,546	0,02035	424,5	20,86	$+20,95 \pm 0,06$
		0,637	0,02375	498,3	20,98	
		0,733	0,02733	574,5	21,02	
2	0,1098	0,824	0,03088	565,1	18,30	$+18,35 \pm 0,03$
		0,800	0,02999	551,8	18,40	
		0,693	0,02598	476,7	18,35	
3	0,1367	0,823	0,03094	530,9	17,16	$+17,13 \pm 0,02$
		0,750	0,02819	483,0	17,13	
		0,789	0,02965	508,0	17,10	
4	0,1636	0,627	0,02363	374,5	15,85	$+15,90 \pm 0,05$
		0,681	0,02566	407,5	15,88	
		0,705	0,02657	425,5	15,97	
5	0,2172	0,912	0,03455	463,0	13,40	$+13,38 \pm 0,20$
		0,713	0,02701	368,9	13,66	
		0,899	0,03406	445,5	13,08	
6	0,3220	0,645	0,02470	206,4	8,36	$+ 8,51 \pm 0,15$
		0,717	0,02745	239,5	8,73	
		0,812	0,03105	261,8	8,43	
7	0,3946	0,732	0,02823	144,0	5,10	$+ 5,13 \pm 0,02$
		0,636	0,02453	125,8	5,13	
		0,768	0,02848	147,0	5,16	
8	0,4291	0,721	0,02789	96,2	3,45	$+ 3,50 \pm 0,08$
		0,836	0,03234	117,2	3,62	
		0,808	0,03126	107,2	3,43	
9	0,4656	0,646	0,02510	41,4	1,65	$+ 1,79 \pm 0,09$
		0,733	0,02848	51,5	1,81	
		0,723	0,02810	53,1	1,89	
10	0,4757	0,698	0,02715	38,3	1,41	$+ 1,34 \pm 0,06$
		0,727	0,02828	38,5	1,36	
		0,611	0,02377	29,7	1,25	

Nr.	x (Mg)	a	b	c	d	e
11		0,862	0,03362			
	0,5007	0,907	0,03537	5 -6		+ 0,15
		1,126	0,04391			
12		0,657	0,02569	29,0	1,13	
	0,5257	0,576	0,02252	23,6	1,05	- 1,10 $\pm$ 0,03
		0,532	0,02080	23,3	1,12	
13		0,677	0,02651	43,7	1,65	
	0,5408	0,725	0,02839	44,6	1,57	- 1,62 $\pm$ 0,03
		0,983	0,03850	63,1	1,64	
14		0,974	0,03820	80,2	2,10	
	0,5556	0,882	0,03459	77,5	2,24	- 2,18 $\pm$ 0,05
		0,956	0,03750	82,5	2,20	
15		0,974	0,03828	99,5	2,60	
	0,5754	0,863	0,03392	88,5	2,61	- 2,65 $\pm$ 0,06
		1,037	0,04076	111,7	2,74	
16		0,670	0,02639	85,2	3,23	
	0,5950	0,818	0,03221	105,6	3,28	- 3,23 $\pm$ 0,03
		0,708	0,02788	88,6	3,18	
17		0,689	0,02721	117,5	4,32	
	0,6165	0,817	0,03227	140,4	4,35	- 4,39 $\pm$ 0,07
		0,903	0,03568	160,6	4,50	
18		0,781	0,03091	228,1	7,38	
	0,6730	0,826	0,03269	249,8	7,64	- 7,44 $\pm$ 0,12
		0,633	0,02506	183,9	7,34	
19		0,745	0,2989	376,9	12,61	
	0,7686	0,701	0,2812	351,5	12,50	-12,57 $\pm$ 0,05
		0,668	0,02679	337,6	12,60	
20		0,749	0,03031	503,8	16,62	
	0,8444	0,664	0,02685	444,9	16,57	-16,67 $\pm$ 0,10
		0,801	0,03238	544,6	16,82	
21		0,781	0,03177	626,8	19,73	
	0,8997	0,841	0,03421	673,9	19,70	-19,69 $\pm$ 0,03
		0,697	0,02835	556,8	19,64	

Nr.	x (Mg)	a	b	c	d	e
22	0,9276	0,761	0,03104	654,6	21,09	$-21,17 \pm 0,05$
		0,644	0,02627	556,4	21,18	
		0,846	0,03451	733,0	21,24	
23	0,9411	0,637	0,02603	577,1	22,17	$-22,10 \pm 0,07$
		0,589	0,02407	532,7	22,13	
		0,723	0,02954	649,9	22,00	
24	0,9547	0,584	0,02390	553,0	23,14	$-23,19 \pm 0,04$
		0,671	0,02745	638,5	23,26	
		0,622	0,02545	589,9	23,18	
25	0,9728	0,571	0,02341	559,0	23,88	$-23,96 \pm 0,07$
		0,608	0,02493	596,8	23,94	
		0,633	0,02595	624,3	24,06	

a = Menge der gelösten Legierung in Gramm

b = Anzahl der Grammatome der Legierung

c = gemessene Wärmemenge in Joule

d = Lösungswärme pro Grammatom in kJ

e = Mittelwert von d

$$m_e = \pm 0,08$$

$$m_m = \pm 0,04$$

Lösungswärme im System Al-Mg bei 430°

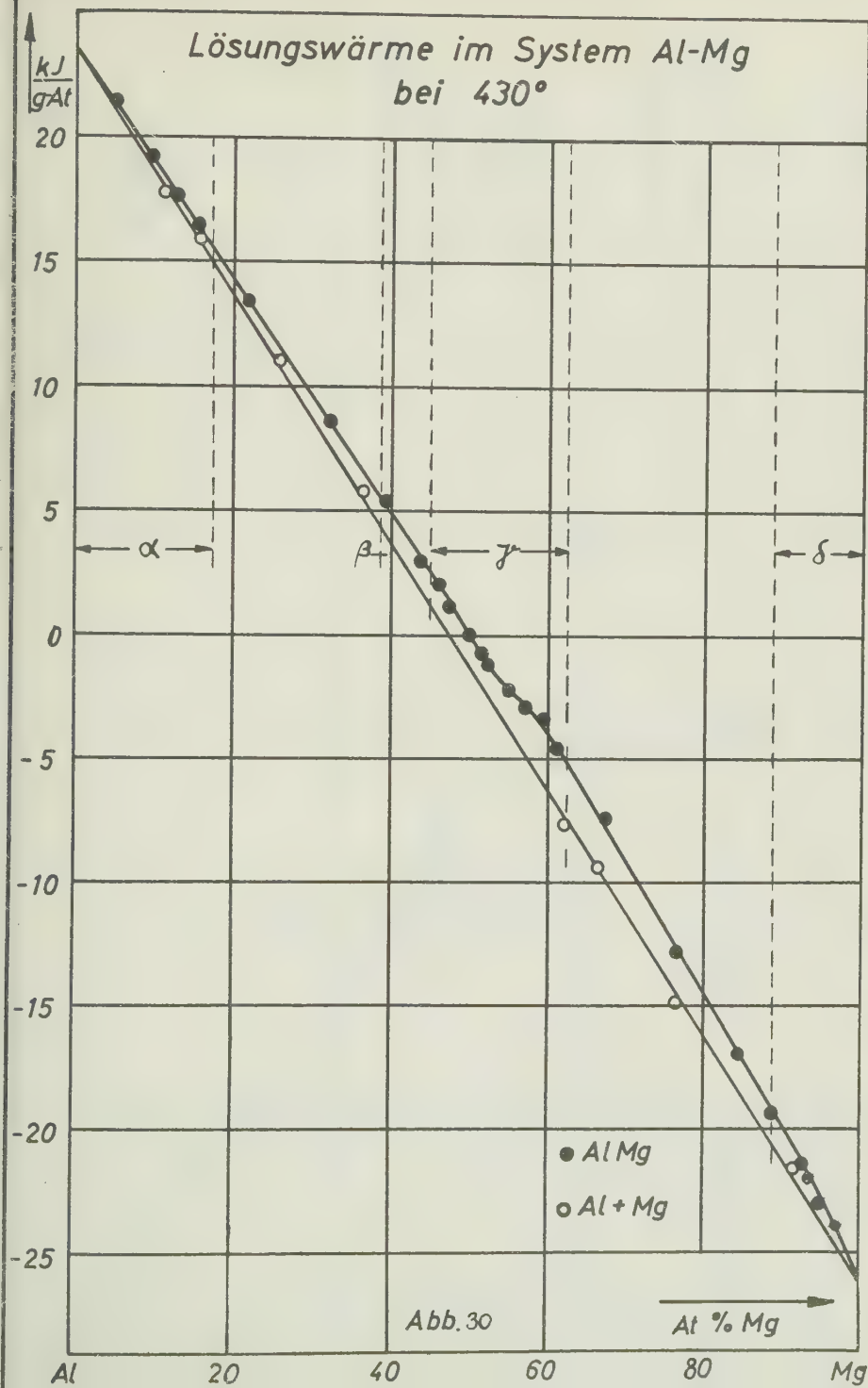


Abb. 30

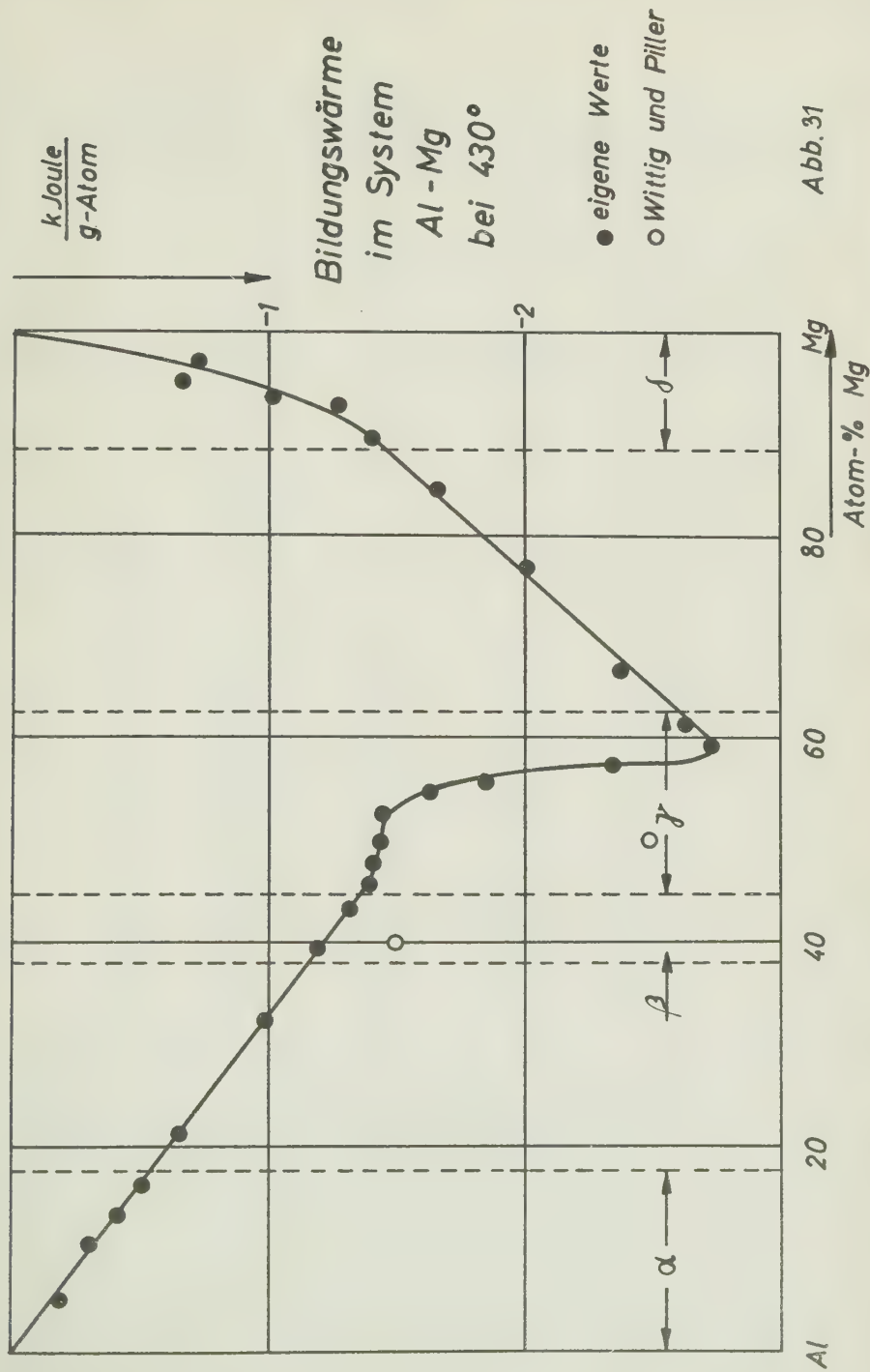


Tabelle 27

Berechnung der Bildungswärmen im System Al-Mg bei 430°

Nr.	x (Mg)	a	b	c
1	0,0522	20,95	+20,75	-0,20
2	0,1098	18,35	+18,04	-0,31
3	0,1367	17,13	+16,69	-0,44
4	0,1636	15,90	+15,38	-0,52
5	0,2172	13,38	+12,72	-0,66
6	0,3220	8,51	+ 7,52	-0,99
7	0,3946	5,13	+ 3,94	-1,19
8	0,4291	3,50	+ 2,23	-1,27
9	0,4656	1,79	+ 0,42	-1,37
10	0,4757	1,34	- 0,07	-1,41
11	0,5007	0,15	- 1,31	-1,45
12	0,5257	- 1,10	- 2,55	-1,45
13	0,5408	- 1,62	- 3,30	-1,68
14	0,5556	- 2,18	- 4,03	-1,85
15	0,5754	- 2,65	- 5,01	-2,36
16	0,5950	- 3,23	- 5,98	-2,75
17	0,6165	- 4,39	- 7,05	-2,66
18	0,6730	- 7,44	- 9,85	-2,41
19	0,7686	-12,57	-14,58	-2,01
20	0,8444	-16,67	-18,33	-1,66
21	0,8997	-19,69	-21,07	-1,38
22	0,9276	-21,17	-22,45	-1,28
23	0,9411	-22,10	-23,12	-1,02
24	0,9547	-23,19	-23,80	-0,61
25	0,9728	-23,96	-24,69	-0,73

a = Lösungswärme der Legierung gemäss Gleichung (4)

b = Lösungswärme der unlegierten Metalle gemäss Gleichung (5)

c = berechnete Bildungswärme in kJ/g-At nach Gleichung (7)

Da aber in den Fällen kleiner Lösungswärme der Legierung in der Berechnung der Bildungswärmen die Lösungswärmen der unverbundenen Gemenge den Hauptanteil stellen, ist die Unsicherheit in der Bestimmung der erstgenannten Grösse nicht von so grosser Wichtigkeit.

4d) Berechnung der Mischungswärme von flüssigem Magnesium und flüssigem Zink

Auch hier kann aus den Ergebnissen der Lösungswärme von $Mg(s)$ in $Zn(l)$ angenähert auf die Mischungswärme von $Mg(l)$ und $Zn(l)$ geschlossen werden. Die Schmelzwärme von Magnesium ist zu $8,81 \pm 0,4 \text{ kJ/g-At}$ angegeben (19).

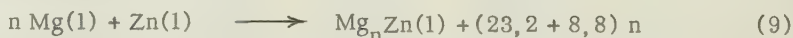
Mit Gleichung (2)



und der Gleichung für die Schmelzwärme des Magnesiums



erhält man schliesslich



Wenn auf Atomprozente übergegangen wird, ergibt sich mit den bekannten Beziehungen $x = 1/(1+n)$ und $(1-x) = n/(1+n)$



Damit ergibt sich die negative, also exotherme Mischungswärme zu

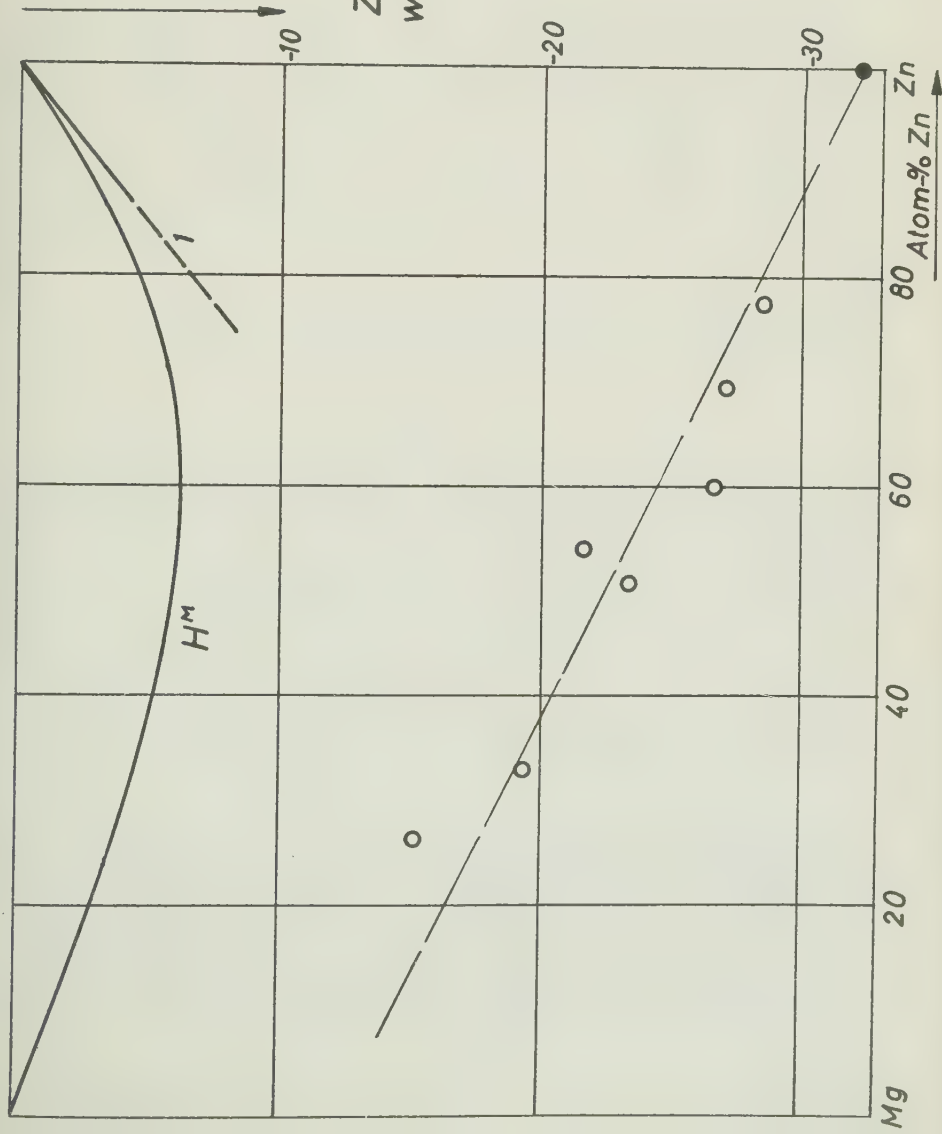
$$H^M = -32,0 (1-x) \quad (11)$$

und die ξ -Funktion $\xi = \frac{H^M}{x(1-x)} = -\frac{32,0}{x}$.

Diese Formeln geben bekanntlich nur die erste partielle Mischungswärme des flüssigen Zinks bei unendlicher Verdünnung und die Anfangsneigung der ξ -Funktion $d\xi/dx = 32,0$ für $x = 1$ wieder.

An Literaturwerten über die Mischungswärmen in diesem System liegen nur die Ergebnisse von Kawakami vor (Abb. 32 " H^M "). Er hat bei 800° die beiden Komponenten direkt im Kalorimeter vereinigt. Das Maximum der Mischungswärme wird bei etwa 60 At-% Zn zu $1,5 \text{ kcal/g-At}$ ($= 6,3 \text{ kJ/g-At}$) angegeben.

Aus diesen Werten haben wir die in Abb. 32 eingezeichneten ξ -Werte berechnet. Als grobe Näherung für die ξ -Kurve dient die gestrichelte Gerade. Sie zeigt, dass der von uns aus den Lösungswärmen von $Mg(s)$ in $Zn(l)$ berechnete Anfangs-



Zu den Mischungs-
wärmen d. Systems
Mg - Zn

○ ξ -Werte, ber. aus
Kawakamis Erg.

● ber. aus der Lö-
sungswärme
(s. Text)

punkt $\xi(1) = -32,0$ sich gut als Beginn der ξ -Kurve denken lässt. Der weitere Verlauf dieser Funktion lässt sich natürlich noch nicht deuten. Ebenso dient die berechnete Anfangsneigung der H^M -Kurve (1 in Abb. 32) nur als Anhaltspunkt. Für den regulären Fall wiederum würde ein Minimum der Mischungswärme von etwa $8,0 \text{ kJ/g-At}$ resultieren.

Spätere Untersuchungen in Magnesium-Systemen sollen den genauen Verlauf der Mischungswärme und der ξ -Funktion bringen.

Es sei zum Schluss dieser Betrachtung noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass alle diese Überlegungen, von den Lösungswärmen auf die Mischungswärmen zu schliessen (s. Cu-Sn, Cu-Zn), sich nur auf den Fall für $x = 1$, also unendlicher Verdünnung, beziehen. Weder aus der Anfangsneigung der H^M -Kurve noch aus dem Anfangspunkt der ξ -Kurve lässt sich eine eindeutige Aussage machen über den weiteren Verlauf dieser beiden Funktionen. Ausserdem sind beide Grössen noch mit der Unsicherheit der Schmelzwärme behaftet, so dass auch der Anfangspunkt der ξ -Kurve im günstigsten Fall auf $\pm 2\%$ genau bestimmt werden kann.

Ziel dieser Betrachtungen ist es lediglich, einen Anhaltspunkt für spätere kalorimetrische Untersuchungen an Mischungswärmen in Kupfer- und Magnesiumsystemen zu geben.

4e) Vergleich mit Literaturwerten und Besprechung der Ergebnisse

Die erste Bestimmung der Bildungswärme im System Al-Mg stammt von Roos. Er fand für die Legierung Al_3Mg_4 den unwahrscheinlich hohen Wert von 165 kcal/Mol ($690 \text{ kJ/Mol} \approx 100 \text{ kJ/g-At}$). Der Grund dafür liegt wohl in der Methode der Auswertung. So wurden eigene Bestimmungen der Lösungswärme in einem Gemisch von Brom und Bromwasser bedenkenlos mit Bildungswärme und Lösungswärme von Bromiden, die ältere Beobachter gemessen hatten, kombiniert.

Biltz und Hohorst bestimmten die Bildungswärme der gleichen Zusammensetzungen Al_3Mg_4 aus den Lösungswärmen in verdünnter Salzsäure. Als Mittel von 5 Bestimmungen erhielten sie den Wert $7 \text{ kcal/g-At} \pm 2\% \approx 29,4 \text{ kJ/g-At}$.

Mehl und Mair fanden bei Versuchen, die Bildungswärme von Legierungen der α -Phase zu bestimmen, bei den Lösungswärmen keinen Unterschied zwischen den unverbundenen Metallgemischen und den Legierungen, die bis zu 9% Mg enthielten. Sie schlossen daraus, dass die Bildungswärme in diesem Gebiet kleiner als 8 cal/g Legierung sein müssen, da sich ein solcher Unterschied bei der Empfindlichkeit des Verfahrens noch nachweisen würde lassen. Die Bildungswärme einer Legierung mit $10 \text{ At-\% Mg}$ würde somit maximal $0,2 \text{ kcal}$ betragen.

Diese Diskrepanz der Werte war schon früher (s. Weibke-Kubaschewski) aufgefallen. Deshalb prüften Wittig und Piller die Bildungswärme in diesem System noch einmal nach. Sie fanden nach demselben Verfahren (Bestimmung der Lösungswärme in verdünnter Salzsäure) bei 60, 50 und 40 Atom-% Mg Bildungswärmen von -4110, -610 und -370 cal/g-At Legierung.

Es handelte sich dabei um Vorversuche, um eine möglichst brauchbare Methode zur Bestimmung von Bildungswärmen zu entwickeln. Den Versuchen stellten sich einige Schwierigkeiten in den Weg. Es war dies vor allem die Reaktion des Katalysators, die nicht genau bekannt war. Ausserdem war die Lösungsgeschwindigkeit in der β -Phase nicht sehr gross, was vielleicht die grosse Abweichung von unseren Werten bedingt. Eine Überprüfung der Ergebnisse konnte damals von den Autoren wegen der äusseren Umstände nicht mehr durchgeführt werden.

Auch in dieser Arbeit war die Bestimmung der Bildungswärme dadurch erschwert, dass die Lösungswärme der beiden Randkomponenten entgegengesetzte Vorzeichen besitzen. Die experimentell nachgeprüfte Gerade für die mechanischen Gemische hat deshalb einen steilen Verlauf, was wiederum einen grossen Einfluss der Konzentration zur Folge hat. Einer kleinen Änderung der Zusammensetzung entspricht bereits eine grosse Verschiebung bei der Lösungswärme.

Die Lösungswärme von Punkt 11 (50,07 At-%) konnte nur geschätzt werden (etwa 130-150 J/g-At), da die Wärmemenge bei durchschnittlich 0,035 g-At Legierung so gering war (5-6 Joule), dass eine genaue Messung unmöglich wurde. Es konnte aber einwandfrei noch das Vorzeichen der Lösungswärme bestimmt werden. Die Reaktionen verlaufen endotherm, also positives Vorzeichen. Wie aber schon an anderer Stelle betont wurde, wirkt sich die Unsicherheit der Lösungswärme nicht stark aus, da bei der Berechnung der Bildungswärme die bekannte Lösungswärme des entsprechenden unverbundenen Gemisches den Maximalanteil zu den gesuchten Bildungswärmen beiträgt. Die Lösungswärmen der beiden Nachbarpunkte 10 und 12 konnten bereits wieder berechnet werden. Allerdings war auch hier noch eine Bestimmung von k unmöglich. Mit Hilfe eines gemittelten k oder der Temperatursprungmethode wurde dann die Lösungswärme bestimmt.

Die Messungen zeigen nun im einzelnen folgenden Verlauf:

Im α -Mischkristall fällt die Bildungswärme linear ab. Sie ist mit maximal 0,5 kJ/g-Atom sehr klein. Das ist wohl auch der Grund, dass bei Auflösung in HCl diese Grösse nicht bestimmt werden kann (Mehl und Mair). Hier beträgt die Lösungswärme etwa 500 kJ/g-Atom, eine Bildungswärme von 0,5 kJ liegt also innerhalb der Fehlergrenzen. Eine Gegenüberstellung soll dies veranschaulichen.

Lösungsmittel	HCl	Zn
Lösungswärme	500 kJ	20 bis 25 kJ
Bildungswärme	2 kJ	2 kJ
Bildungswärme	0,5%	10% der Lösungswärme.

Bei unserem Verfahren lassen sich aber diese kleinen Bildungswärmen ohne Schwierigkeiten auf mindestens $\pm 2\%$ genau bestimmen; kleine Änderungen und kleine Absolutwerte der Bildungswärme sind also auf diese Art überhaupt erst feststellbar.

In die β -Phase wurde wegen ihrer geringen Ausdehnung nur ein Punkt gelegt. Hier kommt die Messung von Wittig und Piller der unseren am nächsten. Die beiden Messpunkte unterscheiden sich um etwa 200 Joule, das sind ca. 10%. Doch kann diese relativ gute Übereinstimmung auch möglicherweise nur auf einem Zufall beruhen.

In der γ -Phase ist der Verlauf der Bildungswärme durch 9 Messpunkte wohl ausreichend genau festgelegt. Bis zu etwa 54 Atom-% Mg fallen die Werte nur leicht ab. Ab dieser Grenze bis zu ca. 60 Atom-% - also innerhalb eines Intervalles von nicht ganz 5 Atom-% - werden die Bildungswärmen aber um 1,1 kJ negativer, zeigen also dasselbe Verhalten wie alle bisher untersuchten γ -Phasen. Ab Punkt 17 bei 61,6 Atom-% Mg, also offensichtlich nach Auffüllung der Brillouin-Zone, werden die Bildungswärmen wieder positiver.

Hier in dieser Phase zeigt sich der grösste Unterschied zwischen unseren Werten und dem Messpunkt von Wittig und Piller. Nach den bereits geschilderten Schwierigkeiten - insbesondere der schlechten Auflösungsgeschwindigkeit in HCl wegen - lässt sich diese Diskrepanz durchaus verstehen. Die gute Übereinstimmung unserer Messpunkte wiederum lässt die Vermutung auftauchen, dass Bildungswärmen von solch kleiner Grösse doch nur mit Hilfe der Hochtemperaturkalorimetrie einwandfrei zu bestimmen sind.

Die δ -Phase zeigt kein auffallendes Verhalten der Bildungswärme. Der Punkt (95,47 At-% Mg) liegt möglicherweise etwas zu hoch. Aber auch hier gilt dasselbe wie für die ersten Punkte der α -Phase. Der Unterschied zu den mechanischen Gemischen ist sehr gering; dadurch wird die Bestimmung der Bildungswärme sehr erschwert.

Nachträglich wurden mit 97,28 At-% Mg bzw. 94,11 At-% Cd noch zwei Punkte in den Bereich der δ -Phase gesetzt, um den Verlauf in diesem Gebiet genügend genau festlegen zu können. Ihre Lage bestätigt, dass der oben erwähnte Punkt (95,47 At-% Mg) eine etwas zu grosse Bildungswärme besitzt. In Anbetracht des Umstandes, dass sich die Lösungswärme der mechanischen Gemische und der Mischphasen im Bereich der α - und δ -Phase sehr wenig unterscheiden, ist es durchaus verständlich, wenn ein Punkt in diesen beiden Phasen ein Ergebnis zeigt, das etwas aus der Reihe fällt.

In die heterogenen Gebiete wurden 2 bis 3 Kontrollpunkte gelegt, die alle das additive Verhalten der Bildungswärme in diesen Bereichen bestätigten.

E. Diskussion der Ergebnisse

1. Die ξ -Kurven der α -Mischkristalle

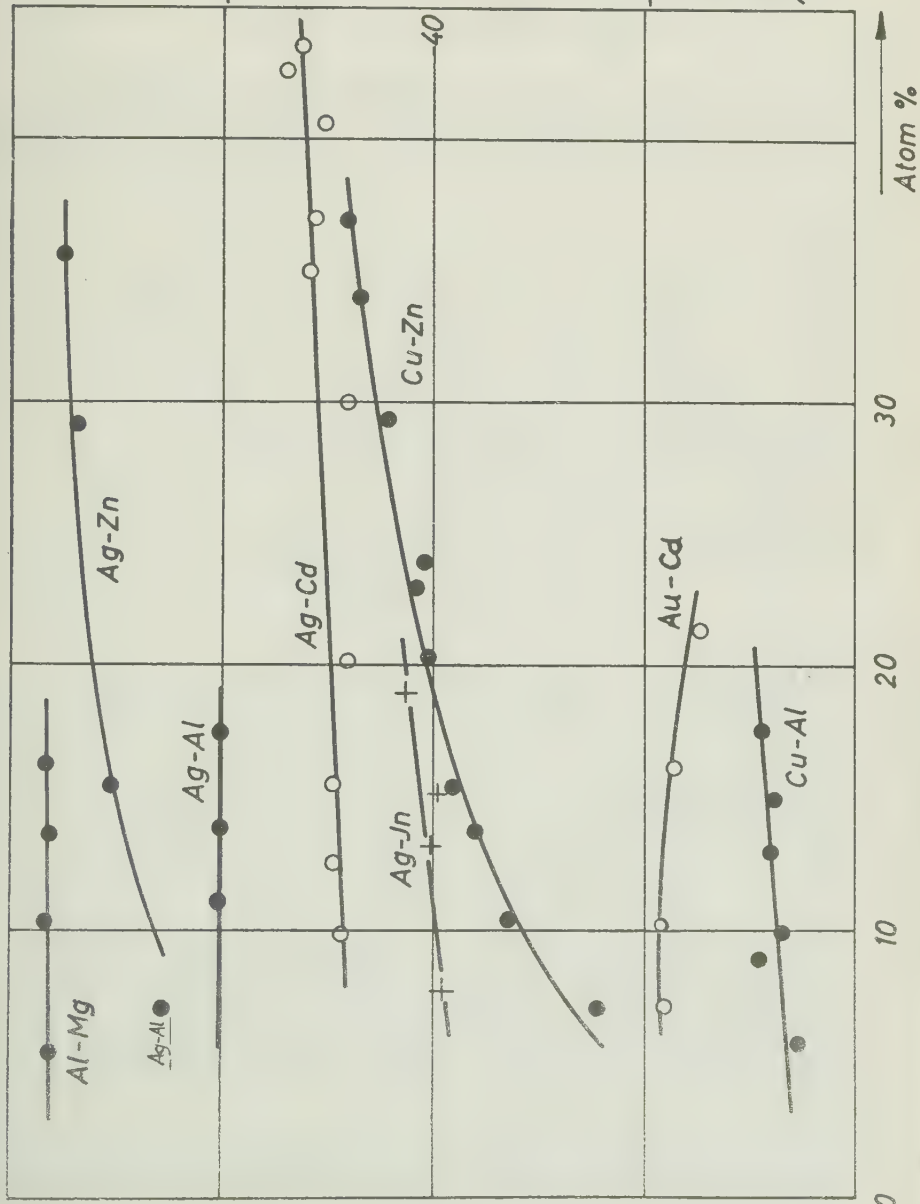
Es soll hier zuerst untersucht werden, ob die Gesetzmässigkeiten, die bei den flüssigen B-Metallen über die jeweiligen ξ -Kurven aufgestellt werden konnten (33) auch bei den in Abbildung 33 aufgezeichneten festen Systemen auftreten. Diese Regeln sagen aus, dass einerseits die ξ -Funktion in einer Gruppe die tiefste, d.h. negativste Lage einnimmt, wenn die beiden Partner in der gleichen Periode stehen. Andererseits verschieben sich die Bildungswärmen zu positiveren Werten, je weiter man nach rechts innerhalb einer Periode geht. Diese Aussagen wurden nun mit den ξ -Kurven der α -Mischkristalle verglichen.

Dabei wenden wir uns dem ersten Teil der obengenannten Regel zu und betrachten zuerst die Systeme mit Silber als gemeinsamen Partner. Die Zahlen hinter den jeweiligen Systemen beziehen sich auf die Periode der beiden Partner und sollen lediglich den Vergleich erleichtern, also etwa (5 - 5) oder (3 - 4). Bei gleichen Partnern A oder B soll die Bildungswärme umso positiver ausfallen, je grösser der Absolutwert der Differenz der beiden Zahlen ist. Wir sehen nun bei fast allen Kombinationen der Systeme mit einem gemeinsamen Partner A oder B, dass die Bildungswärmen tatsächlich in dieser Reihenfolge positiver werden.

a) Die Silbersysteme: Ag-Cd (5 - 5) sollte nach obigen Regeln negativer sein als Ag-Zn (5 - 4). Ebenso Ag-In (5 - 5) negativer als Ag-Al (5 - 3). In beiden Fällen bestätigen die Messungen diese Regel. Wegen dieser Gesetzmässigkeiten kann man also vermuten, dass die Bildungswärmen im System Ag-Tl (5 - 6) positiver sind als im System Ag-In (5 - 5). Das jeweilige Zustandsdiagramm verstärkt diese Vermutung, denn die Löslichkeit von Silber nimmt ab von Thallium zu Indium.

Dabei fällt noch auf, dass die Differenz der Bildungswärmen von den beiden Systemen Ag-In und Ag-Al kleiner ist, als die der Systeme Ag-Zn und Ag-Cd. Nach obigem wäre ein gegenteiliges Verhalten zu erwarten gewesen. Einflüsse der Elektronegativität dürften sich vielleicht hier bemerkbar machen, die aber auf den ersten Blick nicht ohne weiteres zu übersehen sind.

b) Die Aluminiumsysteme. Analog den Silbersystemen verhalten sich auch die Aluminiumsysteme. Beim Vergleich von Cu-Al (4 - 3) und Ag-Al (5 - 3) erkennt man, dass letzteres positiver ist, was ja auch wegen der Lage des zweiten Partners im Periodensystem zu erwarten ist. Auf die beiden anderen Systeme übertragen heisst das: Al-Mg (3 - 3) muss negativer sein als Al-Zn (3 - 4). Die Ergebnisse bestätigen auch hier die Gesetzmässigkeiten. Denn die ξ -Kurve des α -Mischkristalles von Al-Zn ist bereits positiv (42), während die ξ -Kurve im System Al-Mg schwach negativ verläuft.



Bei den Kupfersystemen fehlen noch die experimentellen Unterlagen, um entsprechende Aussagen machen zu können. Die zweiten Partner der beiden Kupfersysteme (Al und Zn) liegen ja weder in einer Periode, noch in derselben Gruppe. Ein Vergleich ähnlich den Silbersystemen lässt sich also hier nicht aufstellen. Auf Grund unserer Regeln können wir aber vermuten, dass z.B. die ξ -Kurve im System Cu-Ga (4 - 4) positiver als die von Cu-Zn liegen müsste.

c) Die Systeme mit Zink und Cadmium. Betrachten wir nun einmal Zink als gemeinsamen Partner, so sehen wir, dass auch hier die Forderung erfüllt ist, dass die negativste Bildungswärme in derselben Periode auftritt. Cu-Zn (4 - 4) ist nämlich negativer als Ag-Zn (5 - 4).

Bei den beiden Cadmiumsystemen ist dies aber nicht der Fall. Es müsste sonst Au-Cd (6 - 5) positiver sein als Ag-Cu (5 - 5). Dies deutet auf die bekannten Ausnahmeerscheinungen der Gold- und Quecksilbersysteme hin (33, 39), die dazu neigen, negativere Werte zu bilden und auch einen anderen Kurvenverlauf als die anderen Metalle, z.B. Silber und Kupfer, zeigen (Kleppa).

Der erste Teil der Regel trifft also auf die festen α -Mischkristalle ganz gut zu. Was zeigt nun ihr Verhalten innerhalb einer Periode? Hier kann allerdings nur die 5. Periode verglichen werden und dabei erkennt man, dass die Regeln, die für flüssige Systeme gelten, hier nicht zutreffen. Denn Ag-In fügt sich nicht in das geforderte Schema ein. Ag-Sn, in Abbildung 33 nicht aufgeführt, liegt nämlich positiver als Ag-Cd. Endgültige Aussagen darüber lassen sich wegen der noch fehlenden experimentellen Ergebnisse noch nicht aufstellen.

d) Das reguläre Verhalten der α -Mischkristalle. Über das reguläre Verhalten in den α -Mischkristallen können im Gegensatz zu den eben beschriebenen Gesetzmässigkeiten noch keine sicheren Aussagen gemacht werden. Praktisch reguläre Systeme - mit der Neigung Null der ξ -Kurve - wurden bei den flüssigen Systemen bei valenzgleichen Systemen, z.B. Cd-Zn, Bi-Sb und Pb-Sn gefunden (33). Diese Valenzgleichheit tritt aber hier nie auf. Auffallend ist nun vor allem, dass aber trotzdem fast immer ein reguläres Verhalten zu beobachten ist, das wiederum bei den flüssigen Systemen höchst selten aufgetreten ist.

Auffallend ist ausserdem der völlig andere Verlauf der ξ -Kurve des Systems Au-Cd. Während alle übrigen Kurven mit wachsender Konzentration des zweiten Partners einen flachen Anstieg nach positiveren Werten zeigen, liegt hier der Fall genau umgekehrt. Die Ursache dafür kann vielleicht in den bereits erwähnten andersartigen Verhalten der Gold- und Quecksilbersysteme zu suchen sein.

Von allen übrigen aufgezeichneten Systemen scheinen nur die beiden Systeme Al-Mg und Ag-Al ein reguläres Verhalten zu zeigen. Auch bei Ag-Cd könnte

eine Gerade mit der Neigung Null und damit die Regulärität durchaus vertreten werden. Alle anderen Systeme zeigen aber ziemlich eindeutig ein Abweichen vom regulären Verhalten, wenn auch nicht in so starkem Masse wie bei den meisten flüssigen Systemen.

Zum Schluss dieses Kapitels wollen wir noch auf eine Erscheinung hinweisen, die nicht sofort ins Auge fällt, die aber trotzdem erwähnt werden soll. Es ist dies die Lage der Messpunkte in den Systemen Ag-Cd und Cu-Zn in der Nähe von 25 Atom-%. Hier macht sich möglicherweise der Einfluss der AB-Bindung bemerkbar, die bei der erwähnten Zusammensetzung von 25 Atom-% auftritt. AB-Bindungen bedeuten höhere Stabilität und damit könnte auch die Abweichung der Messpunkte nach negativeren Werten in der Nähe der kritischen Zusammensetzung A_3B (= 25 Atom-%) erklärt werden. Allerdings ist die Tendenz negative Werte zu bilden äusserst gering, so dass dieses Verhalten innerhalb der Fehlergrenzen liegen könnte. Bemerkenswert ist der Verlauf der Messpunkte in diesem Bereich auf jeden Fall. Es bietet zumindestens Anhaltspunkte, um die α -Phasen der späteren Systeme noch genauer zu untersuchen. Vor allem würde eine dichte Folge von Messpunkten diese Erscheinung wohl endgültig klären, ob es sich um eine reine Zufälligkeit handelt, oder ob der Einfluss einer AB-Bindung doch reproduzierbar nachgewiesen werden kann.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Verschiebung innerhalb einer Gruppe erfüllt ist. Die Deutung dieses Verhaltens erfolgt im flüssigen Zustand durch den Unterschied der einzelnen Atomradien. Dieser Einfluss ist aber bei gleichen Valenzunterschieden in der Theorie der Humé-Rothery-Phasen berücksichtigt. Es ist deshalb plausibel, dass dieselben Gesetzmässigkeiten auch im flüssigen Zustand Gültigkeit haben.

Innerhalb einer bestimmten Periode finden wir jedoch die Regel, die für flüssige Systeme gilt und die schon zu Anfang des Abschnittes beschrieben wurde, nicht bestätigt. Es herrschen also vermutlich hier andere Verhältnisse als im flüssigen Zustand. Auch dafür kann eine mögliche Erklärung abgegeben werden. Im Gegensatz zu den flüssigen Systemen macht sich nämlich bei den festen Systemen der Einfluss des verschiedenen Bindungszustandes bemerkbar, der das abweichende Verhalten der einzelnen ξ -Kurven in dieser Hinsicht zur Folge haben könnte.

Um alle Gesetzmässigkeiten der ξ -Kurven der α -Mischkristalle auch nur einigermaßen genau beschreiben zu können, bedarf es also noch weiterer Untersuchungen. Allerdings ist eine genaue Bestimmung der Bildungswärmen - wie sie wohl nur über die Hochtemperaturkalorimetrie zu erreichen ist - unbedingt erforderlich. Denn schon kleine Streuungen der Bildungswärmen machen sich bei den ξ -Kurven verstärkt bemerkbar, und ein einwandfreier Verlauf dieser Funktionen kann dann nicht mehr bestimmt werden.

2. Der Verlauf der Bildungswärmen in den hexagonal dichtesten Kugelpackungen

a) Allgemeine Einflüsse auf die Bildungswärmen

Bevor näher auf den Verlauf der Bildungswärmen eingegangen wird, sollen kurz die negativen und positiven Beiträge erwähnt werden, die die Stabilität einer Legierung beeinflussen.

Allgemein verstehen wir unter der Bildungswärme einer Legierung den Unterschied in der Gitterenergie zwischen dem additiv berechneten Anteil der reinen Randkomponenten und dem der Mischphase. Dabei wird der Energieinhalt durch den Einbau von Fremdatomen verursacht; die Gitterenergie eines reinen Metalls ist auf Elektronengas und Atomrümpfe aufgeteilt.

Negative, die Stabilität einer Legierung fördernde Beiträge zur Bildungswärme liefert in erster Linie die Polarisation des Elektronengases. Diese bildet sich entweder infolge der Verschiedenheit der Grundniveaus der Leitfähigkeitsbänder der einzelnen Legierungspartner oder unterschiedlicher Ladungen der Ionenrümpfe aus. Die Verschiedenheit der Valenzelektronen bei den einzelnen Atomrümpfen des Gitters kann die mittlere Energie

$$E_F = 2 \int E \cdot N(E) dE \quad (\text{Fermi-Energie})$$

herabsetzen, wenn eine entsprechende Verteilungsfunktion $N(E)$ in dieser Struktur gegeben ist und zusätzlich heteropolare Bindungsanteile des Gitters gebildet werden. Positive Beiträge zur Bildungswärme liefern die Spannungsenergie des Gitters beim Einbau eines grösseren Atoms und die Schwächung der van der Waals-schen Bindung zwischen den Rümpfen der verschiedenen Atomsorten einer Legierung.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Bildungswärmen von der Konzentration in einer bestimmten Phase ist vor allem die Frage von Interesse, ob die VEK oder die Konzentration den Haupteinfluss ausüben.

Von der VEK sind abhängig der Einbau von höherwertigen Ionen und die Auffüllung der Brillouinzone, während die Verzerrung der Gitter von der Konzentration abhängt. Den Hauptanteil scheinen die VEK-abhängigen Größen zu bilden, denn der Verlauf der Bildungswärme gegen die Konzentration bei den verschiedenen Systemen wird ähnlicher, wenn man die Bildungswärme gegen die VEK aufträgt. Ganz gleiche, streng geometrisch ähnliche Kurven kann man natürlich auch hier nicht erwarten, denn es tritt ja noch die konzentrationsabhängige Gitterverzerrung auf.

Nach dieser kurzen Zusammenstellung wollen wir nun auf die Diskussion der Bildungswärmen in den hexagonal dichtesten Kugelpackungen und in den γ -Phasen übergehen.

b) Die Bildungswärmen in den hexagonal dichtesten Kugelpackungen

1. Die Änderung der Bildungswärme mit der VEK

Wie bereits in einer anderen Arbeit (42) festgestellt wurde, gehen die Bildungswärmen in den hexagonal dichtesten Kugelpackungen gegen die VEK aufgetragen, zuerst durch ein Minimum und steigen dann stark nach positiveren Werten an. Dies konnte auch durch unsere Messungen im System Cu-Zn bestätigt werden. In Abbildung 34 sind neben den Messungen von F. Huber (Ag-Zn) und W. Schilling (Ag-Al) auch Ergebnisse von O. J. Kleppa eingetragen. Er hat die hexagonal dichtesten Kugelpackungen der Systeme Silber-Cadmium, Silber-Zinn, Silber-Indium, Gold-Cadmium und Gold-Indium gemessen. Ausserdem wurde die Bildungswärme der verzerrten ϵ -Phase des Systems Cu-Sn als Vergleich mit eingetragen.

α) Die Silbersysteme

Das regelmässige Verhalten in der Silberreihe ist klar zu erkennen. Nach dem Minimum bei einer VEK von etwa 1,6 steigen die Bildungswärmen steil nach positiveren Werten an. Beim System Silber-Cadmium streuen die Messpunkte zwar ziemlich stark, doch ist die allgemeine Form der Kurve ganz gut zu erkennen. Zu beachten ist bei diesem System ausserdem noch, dass die in Abbildung 34 eingezeichnete Kurve in zwei Anteile zerfällt, nämlich den der β -Phase entsprechenden Teil bei einer VEK von etwa 1,48-1,58 und den zur ϵ -Phase gehörenden Teil mit der VEK von 1,65-1,78.

β) Die Kupfer- und Goldsysteme

Für die Kupfersysteme kann kein entsprechender Vergleich aufgestellt werden - es fehlt noch an experimentellen Unterlagen. Die Bildungswärme der ϵ -Phase des Systems Cu-Zn fügt sich in das Schema der anderen Kurven ein. Es lässt sich allerdings nur der steile Anstieg verfolgen, weil die ϵ -Phase dieses Systems sich in einem VEK-Bereich erstreckt, der schon rechts vom Minimum der Bildungswärme liegt. Man kann aber vermuten, dass die Kupfersysteme ein ähnliches Verhalten wie die Silbersysteme zeigen. Weitere Untersuchungen in Kupfersystemen, z.B. Cu-Sb, sollen nähere Aufschlüsse darüber bringen, ob die Bildungswärme in den Cu-Systemen analog den Ag-Systemen läuft.

Die verzerrte ϵ -Phase des Systems Cu-Sn mit 64 Atomen in der Elementarzelle zeigt einen völlig anderen Verlauf der Bildungswärme. Trotz der Lage bei einer VEK von etwa 1,75 fällt die Bildungswärme in diesem System ab, entspricht also ihrem Verhalten nach einer VEK 1,35, wie die beiden Goldsysteme.

Verlauf der Bildungswärmen in Abhängigkeit von der VEK in hex. dichtesten Kugelpackungen

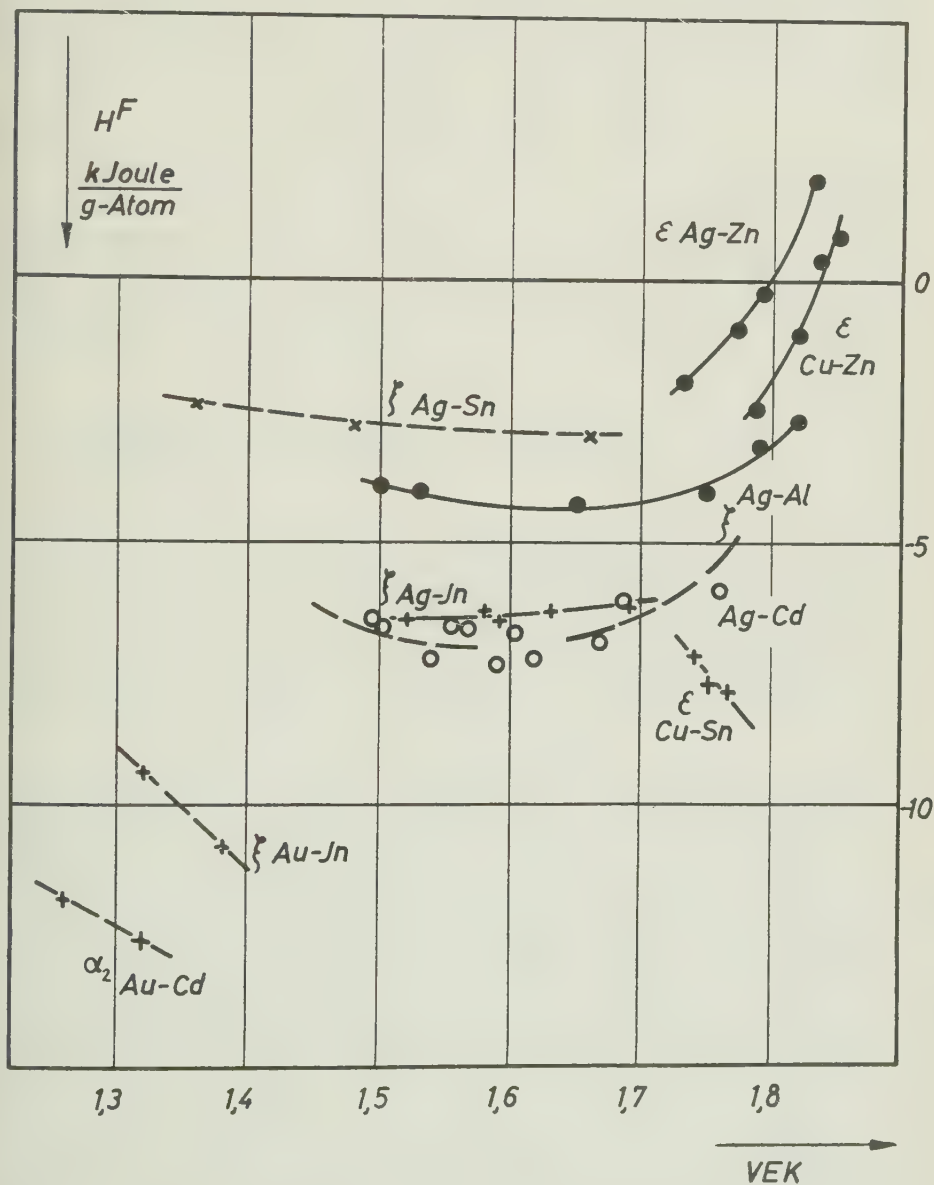


Abb. 34

Dies deutet darauf hin, dass die Strukturen massgeblich am Verlauf der Bildungswärme beteiligt sind, denn ein Vergleich dieser verzerrten Phase mit der β -Phase (52 Atome in der Elementarzelle !) zeigt, dass auch keine Analogie zur letzten besteht. Es müssen also noch weitere verzerrte Strukturen untersucht werden, ehe über diese Frage, ob andere Strukturen auch ein anderes Verhalten in den Bildungswärmen mit sich bringen, entschieden werden kann.

In den beiden von Kleppa gemessenen Goldsystemen fällt die Bildungswärme ab, was ja auch nach der Lage im H^F -VEK-Diagramm zu erwarten ist. Denn beide Phasen liegen bei einer VEK von ungefähr 1,25-1,40 - also weit vom Minimum entfernt, wie es bei den Silbersystemen auftritt. Nur ist der Abfall anscheinend steiler als bei letzteren, entsprechend der viel negativeren Bildungswärme. Bei höheren Werten der VEK kann der Verlauf in Goldsystemen nicht bestimmt werden, weil ϵ -Phasen hier nicht existieren.

2. Die Abhängigkeit der Bildungswärmen von der Position der Partner im Periodensystem

α) Die Silbersysteme (Variation der zweiten Komponente).

Wir wollen nun einmal prüfen, ob die bei den flüssigen Systemen der B-Metalle aufgestellten Regeln, die sich bemerkenswerterweise als grösstenteils anwendbar auf die α -Mischkristalle erwiesen, auch für die anderen Phasen Gültigkeit besitzen. Demnach müsste dann in den Silbersystemen bei Variation der zweiten Randkomponente die negativste Bildungswärme in der Periode des Silbers auftreten. Die Untersuchungen bestätigen diese Aussage.

Zuerst verfolgen wir die Variation des zweiten Partners in den einzelnen Gruppen des Periodensystems. Dabei finden wir, dass Ag-Cd negativer ist als Ag-Zn, Ag-In wiederum negativer als Ag-Al. Für das System Ag-Tl vermuten wir, dass die Bildungswärmen, den Gesetzmässigkeiten zu schliessen, sehr klein sein mussten, vielleicht sogar schon positiv sind. Es wäre jedenfalls sehr verwunderlich, wenn dieses rein eutektische System negativer verlaufen würde als Ag-In. In der III. Gruppe mit Ag-Sn als Vertreter lässt sich nur die Vermutung aufstellen, dass die Bildungswärmen im System Ag-Pb nach unserer Regel sehr klein, vielleicht schon positiv sein werden. Tatsächlich zeigt dieses System ein rein eutektisches Verhalten mit noch geringerer Löslichkeit des Silbers in Blei als des Silbers in Thallium bei Ag-Tl.

Auch der zweite Teil der Regel (s. α -Mischkristalle) ist erfüllt. Denn die Bildungswärmen verschieben sich innerhalb einer Periode nach positiveren Werten, je weiter rechts der 2. Partner liegt. Dies bestätigen die Messungen in den Systemen Ag-Cd, Ag-In und Ag-Sn. Über das System Ag-Sb sind noch keine genauen Messdaten bekannt. Wir vermuten, dass die Bildungswärmen sehr klein

sind, wahrscheinlich kleiner als die des Systems Ag-Sn. Über die sechste Periode lässt sich leider keine entsprechende Aussage machen. Die Löslichkeit des Silbers nimmt in der Reihenfolge Thallium, Blei, Wismut ab. Dies lässt vermuten, dass die Bildungswärmen der Regel folgen und in der genannten Reihenfolge positiver werden,

β) Die Systeme mit Zn, Cd, In und Sn (Variation der ersten Komponente)

Nach dieser Betrachtung der verschiedenen Systeme mit einer ersten gemeinsamen Komponente wollen wir nun die Bildungswärme vom 2. Partner aus als gemeinsame Komponente diskutieren. Soll der zweite Teil der Regel erfüllt sein, so muss Ag-Zn positiver sein als Cu-Zn. Die Ergebnisse bestätigen auch dies. Beim Vergleich von Au-Cd und Ag-Cd zeigt sich jedoch ein entgegengesetztes Verhalten; Au-Cd müsste positiver sein als Ag-Cd. Diese Ausnahme, die auch bei Ag-In und Au-In zu beobachten ist - Au-In ist negativer als Ag-In -, hängt zweifellos mit der Tendenz der Gold- und Quecksilbersysteme zusammen, negativere Bildungswärme zu besitzen.

Bei den Systemen Cu-Sn und Ag-Sn würden wir erwarten, dass ersteres positiver ist. Dies ist aber ebenfalls nicht der Fall. Hier scheint aber, im Gegensatz zu den Goldsystemen, die verzerrte Struktur der ϵ -Phase bei Cu-Sn die entscheidende Rolle zu spielen. Durch die Änderung des Bindungsmechanismus dürfte eine energetisch günstigere Struktur entstanden sein, die somit das andersartige Verhalten dieser Phase bedingt.

Durch diese Tatsache und durch die Gültigkeit des zweiten Teils der Regel (Verhalten innerhalb einer Periode!) bei den hexagonal dichtesten Kugelpackungen im Gegensatz zu den α -Mischkristallen verstärkt unsere Vermutung, dass die einzelnen Strukturen doch einen Einfluss auf den Verlauf der Bildungswärmen haben könnten. Allerdings muss dem noch hinzugefügt werden, dass sowohl bei den α -Phasen als auch bei den ϵ -Phasen jeweils nur das Verhalten innerhalb einer einzigen Periode geprüft werden konnte, dass also später ergänzende Messungen mit anderen, neuen Systemen ein entgegengesetztes Verhalten der beiden Phasen ergeben könnten.

3. Die Abhängigkeit der Bildungswärmen von der Verzerrungsenergie

Wir wollen nun zum Schluss noch einen Vergleich anstellen, welchen Einfluss die Differenz der Atomradien und damit die Verzerrungsenergie auf die Konzentrationsabhängigkeit der Bildungswärme in der ϵ -Phase hat. Zu diesem Zweck werden die Differenzen der Atomradien aufgestellt, die aus folgender Tabelle hervorgehen.

Cu	Zn - 0,1		
	Al + 0,25		
	Zn + 0,2		
Ag	Cd + 0,5	In + 0,6	Sn + 0,6
Au	Cd + 0,2	In + 0,3	

Wir würden nun erwarten, dass ein grösserer Unterschied in φ zu grösseren positiven Beiträgen und damit zu einer stärkeren Krümmung führt.

Wie aus Abbildung 34 ersichtlich, trifft dies aber in keiner Weise zu. Es zeigt sich nämlich ein entgegengesetztes Verhalten. Dies würde also bedeuten, dass die Verzerrungsenergie einen negativen Beitrag liefert, was zweifellos nicht der Fall ist. Vielmehr deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass die VEK hier nicht die geeignete Variable ist, um diesen Beitrag richtig zu erkennen. Bekanntlich hängt ja die Verzerrungsenergie von der Konzentration ab und Abbildung 34a zeigt auch die Abhängigkeit der Bildungswärmen von der Konzentration. Aber auch daraus kann kein eindeutiger Zusammenhang von Atomradienunterschied und Verlauf der einzelnen Kurven erkannt werden.

Zusammenfassend über den Verlauf der Bildungswärme in den hexagonal dichtesten Kugelpackungen kann also gesagt werden, dass das Verhalten in Abhängigkeit von der VEK zumindestens in den Silbersystemen regelmässig und klar zu erkennen ist. Von den noch zu untersuchenden Kupfersystemen wird ein ähnliches Verhalten erwartet. Die Regeln, die für flüssige B-Metalle aufgestellt werden konnten, sind mit wenigen Ausnahmen auch hier erfüllt. Weitere Untersuchungen, vor allem in den Kupfersystemen (Cu-Sb) und in Systemen mit hexagonal verzerrten Phasen sollen nähere Aufschlüsse über das Verhalten der Bildungswärmen in diesen Phasen bringen.

3. Der Verlauf der Bildungswärme in den γ -Phasen

a) Beschreibung der γ -Phasen

Ziel unserer Untersuchungen war es hauptsächlich, den Verlauf der Bildungswärme in verschiedenen γ -Phasen zu verfolgen. Daher soll vor der weiteren Diskussion der Bau der γ -Phase kurz besprochen werden.

α) Allgemeines

In der γ -Phase tritt ein Verhältnis Elektronen/Atomzahl = 21/13 auf. Es wird abgeleitet von der Cu_5Zn_8 -Phase im System Cu-Zn. Die normale γ -Messing-

struktur ist kubisch, mit einem Gitterabstand von etwa 8,5-9 kX. Es werden allerdings auch Abweichungen von dieser kubischen Struktur gefunden, wie z.B. bei Cu_9In_4 .

Die Einheitszelle enthält, wenn alle verfügbaren Atomplätze besetzt sind, 52 Atome. 90 Elektronen können pro Einheitszelle auftreten, wenn die Energiestufen innerhalb der Brillouin-Zone vollständig aufgefüllt sind. Demnach ergibt sich eine VEK von $90/52 = 1,73$. In Metallstrukturen werden allerdings vollständig aufgefüllte Brillouin-Zonen nicht gefunden, da die Strukturen dazu neigen mit höherer VEK instabiler zu werden. Als Kennzeichen einer aufgefüllten Brillouin-Zone ist vor allem Sprödigkeit zu beobachten, wie sie auch bei allen untersuchten Legierungen festgestellt werden konnte.

β) Die Brillouinzone der γ -Phase

Die erste Brillouin-Zone der γ -Phase wurde von Jones berechnet. Sie wird von zwei verschiedenen, den (330)- und (411)-Flächen begrenzt. Die gefüllte Zone entspricht - wie bereits erwähnt - einem Elektronenverhältnis von 1,73.

Wenn man annimmt, dass die Energieflächen innerhalb der Zone kugelförmig sind, entspricht die Fermikugel, die die Zonenoberfläche berührt, falls alle Gitterplätze besetzt sind, einer Elektronenkonzentration von 1,54. Die herkömmliche Beschreibung der γ -Phase, wie sie auf der $\text{VEK} = 1,615$ beruht, sagt aus, dass die Zusammensetzungen Cu_5Zn_8 und Cu_9Al_4 kennzeichnend sind für die γ -Phasen der Systeme Cu-Zn und Cu-Al. Die VEK von 1,615 liegt deshalb geringfügig unterhalb der Spitze der $N(E)$ -Kurve, wenn eine Fermi-Kugel angenommen wird (Abb. 36a). In der Zone der realen Kristallstruktur sind die

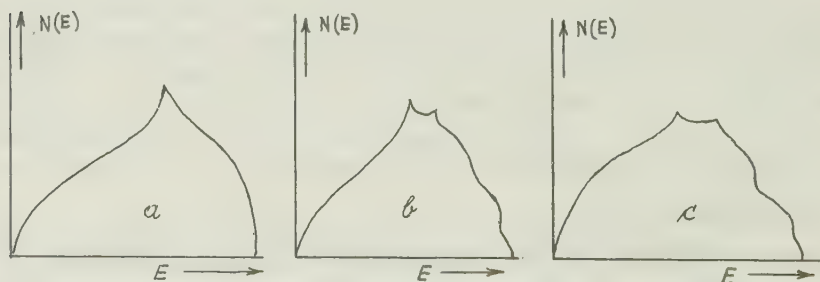
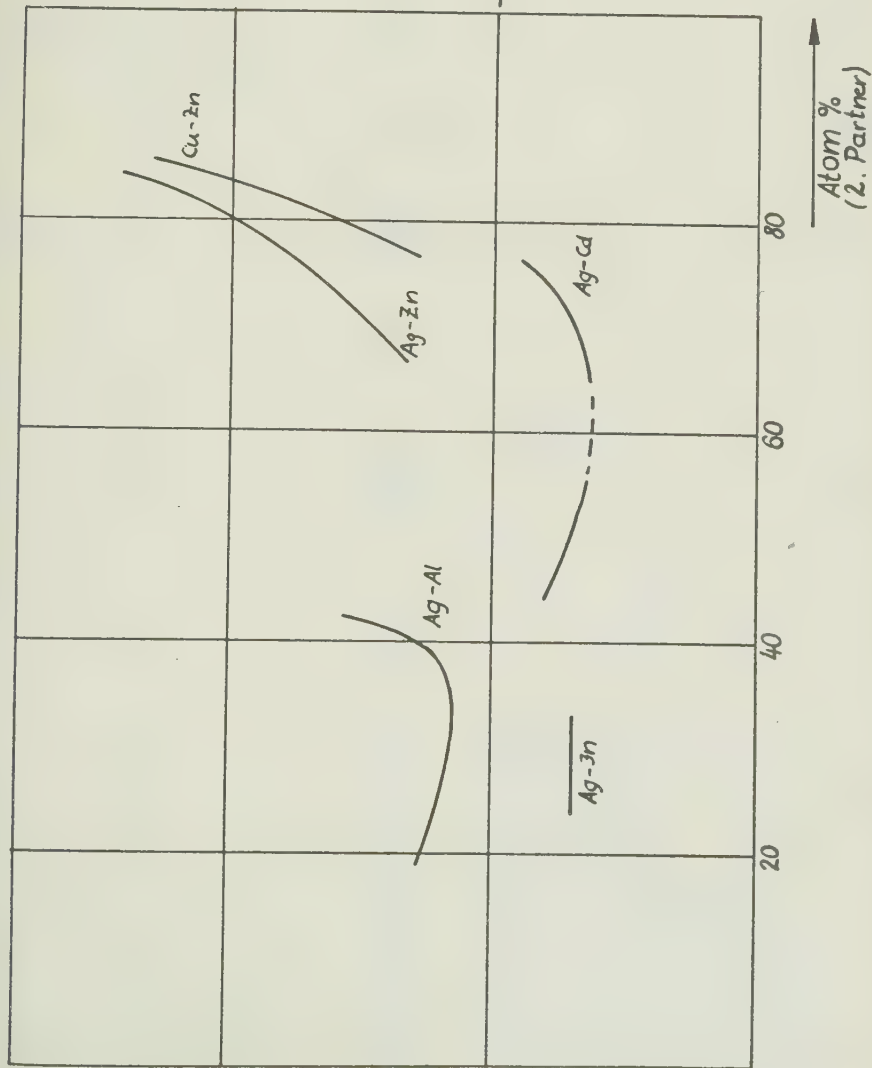


Abb. 36

Fermi-Oberflächen nicht kugelförmig, und obwohl die Mittelpunkte der (330)- und (411)-Flächen gleichweit vom Ursprung des k -Raumes entfernt liegen, wird im allgemeinen die Fermi-Oberfläche die beiden Flächensorten nicht bei genau



Verlauf der Bildungswärmen in Abhängigkeit von der VEK in den untersuchten γ -Phasen

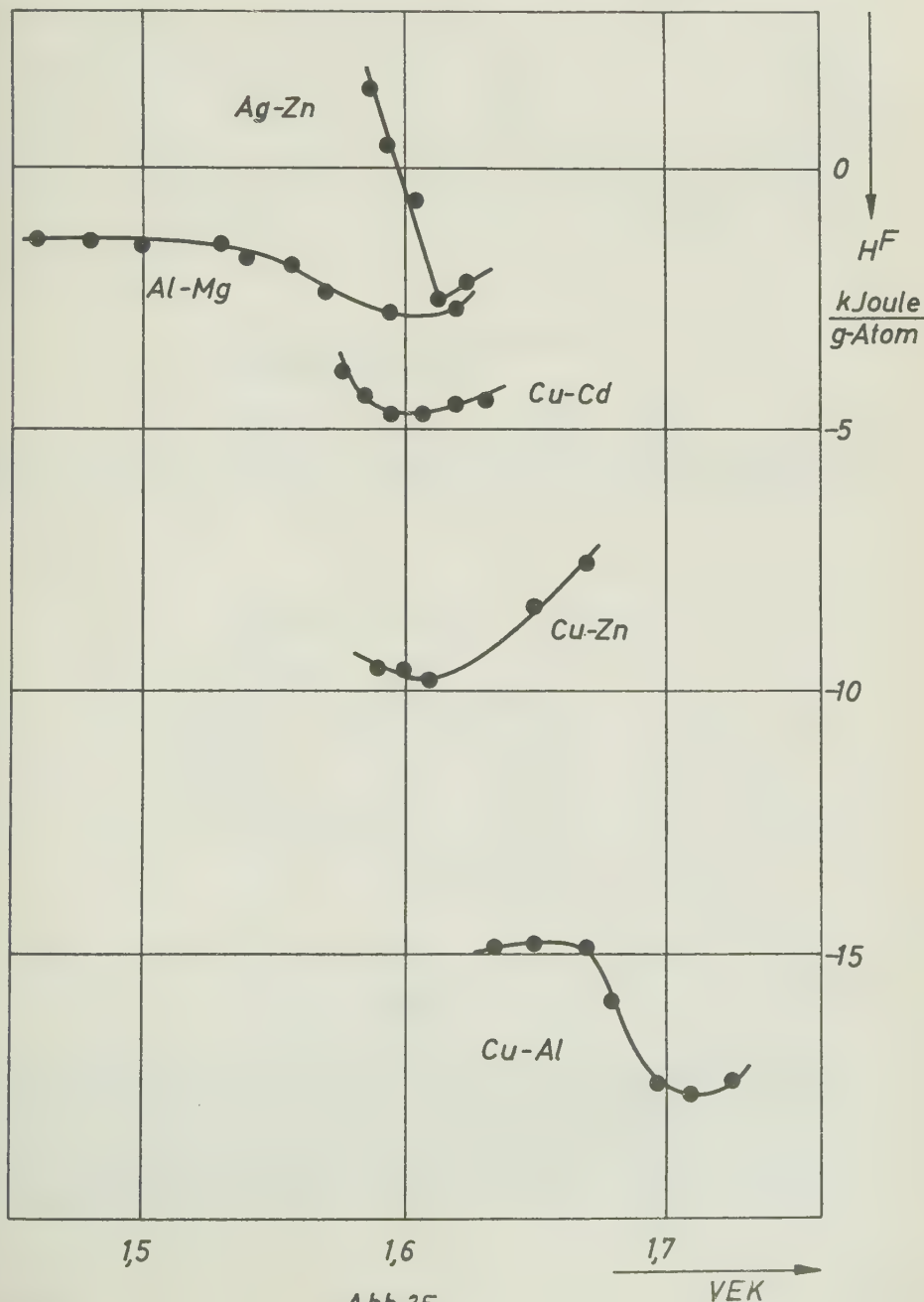


Abb. 35

derselben Energie E berühren. Das bedeutet, dass die wahre $N(E)$ -Kurve gewöhnlich eine Doppelspitze (b) oder eine abgeflachte Spitze (c) besitzt.

Die Brillouin-Zone der γ -Messing-Struktur hat drei Arten von Ecken mit verschiedenen Abständen vom Ursprung des k -Raumes. Mit ansteigender Elektronenkonzentration breiten sich die besetzten Plätze im k -Raum aus, und es tritt ein bemerkenswerter Abfall in der $N(E)$ -Kurve ein, wenn eine bestimmte Anzahl von Ecken ausgefüllt ist. In diesem Stadium sind Elektronenzustände in einer Anzahl von Richtungen nicht mehr möglich. Das Ende der $N(E)$ -Kurve bei der hohen Energie ist deshalb von der allgemeinen Form, wie das in (b) und (c) gezeigt wird. Es tritt hier vor dem endgültigen Abfall nach Null noch ein zweimaliges verhältnismässig steiles Abfallen auf.

Defekt-Strukturen und die kritische Elektronen-Konzentration

Die Atomzahl in der Einheitszelle der γ -Phasen bleibt nicht immer konstant 52, sondern nimmt auch ab, wie z.B. im System Cu-Al. Dort bleibt die Zahl bis zur Zusammensetzung Cu_9Al_4 (bei etwa 35,3 At% Al) konstant, dann beginnen die

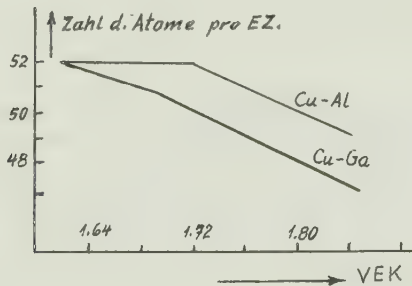


Abb. 37

Atome herauszufallen, bis eine angenähert gleichbleibende Elektronenzahl von 89 erreicht wird. In einer neueren Untersuchung vermutet Bradly, dass in der γ -Phase des Al-Cu-Systems die Atome in der Weise herausfallen, dass ein Valenz-Elektron ein Atom ersetzt, so dass die Gesamtsumme von Atomen und Elektronen konstant bleibt.

Abbildung 37 lässt vermuten, dass die Zusammensetzung 34-35 At% Al (oder Gallium) einen kritischen Punkt im Auffüllen der Brillouin-Zonen bedeutet und dass unterhalb der Elektronen-Konzentration von etwa 1,70 das Ansteigen der Elektronen-Energie so gross wird, dass die Atome aus der Struktur austreten, um zu verhindern, dass die Zahl der Elektronen in der Einheitszelle ansteigt. Untersuchungen von Bradley schlugen fehl, an der Struktur von Cu_9Al_4 einen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung 34-35 At% Aluminium und dem steilen Abfall nachzuweisen, bei dem jede strukturell gleichwertige Gruppe von Kupfer vollkommen ersetzt wird durch Aluminiumatome.

Dies lässt vermuten, dass es ein elektronischer Effekt ist. Untersuchungen über die Grenze der γ -Phase im System Cu-Zn bekräftigen das.

Aus dem Phasendiagramm ist ersichtlich, dass die Grenze der γ -Phase in diesem System bei etwa 70 At% Zink verläuft und daher bei einer Elektronenkonzentration (1,70), die beinahe dieselbe ist, bei der die Atome in den Systemen Al-Cu und Al-Ga aus der Elementarzelle der γ -Phase herausfallen.

Alle diese Tatsachen lassen vermuten, dass die normale γ -Phase instabil wird, wenn sie beinahe alle 52 Atome enthält und die Zahl der Elektronen 87-88 übersteigt (Elektronenkonzentration 1,68-1,70). Es muss hier ausdrücklich betont werden, dass die Zahl der Elektronen in der Einheitszelle das wirkliche Kennzeichen der Brillouin-Zonen-Theorie ist und dass die einfachen Elektronen-Konzentrations-Gesetze das Ergebnis der Tatsache sind, dass in den meisten Strukturen alle Gitterplätze besetzt sind.

In keinem System (ausser Au-Zn) übersteigt die Elektronen-Konzentration der γ -Phase den Wert 1,70, und das lässt ihn als einen kritischen Wert erscheinen, über den hinaus keine normale γ -Phase bestehen kann. Es kann angenommen werden, dass diese kritische Elektronen-Konzentration einem der steilen Abfälle in der $N(E)$ -Kurve entspricht, da ein Abfall in der $N(E)$ -Kurve ein Anwachsen der Energie bedeutet, das den Einbau weiterer Elektronen zur Folge hat.

b. Besprechung der Ergebnisse

Die in dieser Arbeit untersuchten γ -Phasen der Systeme Cu-Cd, Cu-Zn, Cu-Al und Al-Mg zeigen alle das Verhalten, welches schon in früheren Arbeiten (13, 45) über Ag-Zn und Al-Mg beobachtet wurde. Das Minimum der Bildungswärmen befindet sich bei einer VEK von etwa 1,60. Die einzige Ausnahme bildet das System Cu-Al, dessen Minimum bei etwa 1,71 liegt. Bei allen Systemen erfolgt dann ein mehr oder weniger steiler Anstieg zu positiveren Werten.

Auffallend ist ausser dem System Cu-Al auch der wesentlich steilere Verlauf der Bildungswärme im System Ag-Zn.

Wie schon beim Besprechen der hexagonal dichtesten Kugelpackungen erwähnt wurde (42), werden die Bildungswärmen durch das Auftragen gegen die VEK in Bereiche verschoben, in denen bei den verschiedenen Systemen dieselben Einflüsse auf die Bildungswärmen auftreten. Das ist aber nur bei zwei Beiträgen der Fall: die Auffüllung der Brillouin-Zonen und der Einbau von höherwertigen Ionen in das Gitter. Von der Konzentration dagegen hängt der positive Anteil der Verformung des Gitters ab: Einbau von grösseren oder kleineren Ionen. Ein erster Blick auf Abbildung 35 zeigt, dass in den γ -Phasen dieselben Gesetzmässigkeiten wie bei den ξ -Kurven der α -Mischkristalle und den hexagonal dichtesten Packungen beobachtet werden können. Es ist nämlich die Bildungswärme im System Cu-Zn negativer als bei Cu-Cd. Für Cu-Al fehlt der Vergleich mit dem System Cu-Ga, das leider aus finanziellen Gründen nicht zur Untersuchung kommen konnte. Wir erwarten aber, dass hier die Bildungswärme positiver als bei Cu-Zn verläuft. Auch mit Zink als gemeinsamen Partner sind die Forderungen der bereits erwähnten Regel erfüllt, denn Cu-Zn ist negativer als Ag-Zn,

Diese Feststellungen überraschen etwas, denn schon mehrmals konnte die Beobachtung gemacht werden, dass sich die γ -Phasen anders verhalten (z.B. Diamagnetismus anstelle von Paramagnetismus).

Wir wollen uns nach dieser allgemeinen Betrachtung dem Einzelverlauf der Kurven zuwenden.

Wie bereits bei der allgemeinen Besprechung der γ -Phase erwähnt wurde, bedeutet die Zusammensetzung von etwa 35 Atom-% Al im System Cu-Al einen kritischen Punkt. Der Verlauf der Bildungswärme in der γ_2 -Phase dieses Systems bestätigt die Annahme Bradlys, dass die γ_2 -Phase instabiler wird, wenn die Einheitszelle alle 52 Atome enthält. Nach einer VEK von ca. 1,71, nachdem also Atome aus der Einheitszelle herausfallen (s. Abb. 37) wird die Bildungswärme positiver, die γ_2 -Phase von Cu-Al also instabiler. Auch hier zeigt sich, wie im anderen Aluminiumsystem, Al-Mg, der anfänglich flache Verlauf der Bildungswärme, der in den anderen γ -Phasen nicht beobachtet werden konnte.

Die beiden anderen Kurven der Systeme Cu-Cd und Cu-Zn zeigen keine Besonderheiten, die hervorgehoben werden könnten. Zu erwähnen wäre lediglich, dass bei Cu-Zn wegen der Ausdehnung der γ -Phase besonders gut der steile Anstieg der Bildungswärme nach positiveren Werten zu verfolgen ist. Der Verlauf im System Ag-Zn fällt hinsichtlich seiner Form etwas aus der Reihe. Die Verzerrungsenergie kann - wie später noch erwähnt werden wird - keine Erklärung für dieses Verhalten abgeben.

Nach der Schilderung des Einzelverlaufes werden wir nun den Einfluss der Verzerrungsenergie beschreiben und versuchen, eine Erklärung für den Verlauf der Bildungswärme in diesen γ -Phasen zu geben.

Den verschieden steilen Abfall in den einzelnen Kurven dürfte die Verzerrungsenergie bewirken. Diese trägt einen positiven Teil zur Bildungswärme bei, schwächt also den Abfall der negativen Werte ab. Sie müsste sich am meisten bemerkbar machen in den Systemen mit dem grössten Radienunterschied. In der Tat trifft dies auf das System Al-Mg ($\Delta R = 0,4$) zu. Cu-Cd und Cu-Zn mit $\Delta R \approx 0,16$ bzw. $\approx 0,13$ zeigen einen etwas steileren Verlauf als das erstgenannte System. Cu-Al schliesslich mit $\Delta R \approx 0,08$ übertrifft wiederum die beiden anderen Systeme. Nicht in dieses Schema fügt sich aber der Verlauf der Bildungswärme im System Ag-Zn. Mit $\Delta R \approx 0,2$ sollte hier etwa dasselbe Bild wie bei Cu-Cd entstehen. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall. Da aber - wie bereits erwähnt - auch noch andere Einflüsse sich geltend machen, ist keineswegs zu erwarten, dass, nur die positive Verzerrungsenergie betrachtend, ein allgemein gültiges Bild von den Bildungswärmen in den γ -Phasen erhalten wird.

Die Bildungswärme der γ -Phase des Systems Al-Mg fällt wegen ihres besonders flachen Verlaufs auf. Dies scheint auf eine Auffüllung der zweiten Brillouinzone hinzudeuten, die somit den ganzen Abfall etwas abschwächt. Ausserdem wurde hier das Aluminium als einwertig angenommen, da mit einem dreiwertigen Aluminium eine unwahrscheinlich hohe VEK von mehr als zwei sich ergeben hätte. Diese Festsetzung eines einwertigen Aluminiums ist zwar fraglich, es muss aber ausserdem noch die endgültige Struktur der γ -Phase dieses Systems geklärt werden, eine Aufgabe, die noch gelöst werden muss.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die γ -Phasen mit Ausnahme von Cu-Al bei einer VEK von durchschnittlich 1,61 ihre negativste Bildungswärme, also ihre maximale Stabilität erreicht haben. Nach dieser Grenze werden sie mit zunehmender Auffüllung der Brillouinzonen instabiler, nehmen demnach in den Bildungswärmen positivere Werte an.

Auch die Messungen im System Cu-Al konnten die früheren Aussagen über die γ -Phase dieses Systems bestätigen. Eine endgültige Klärung des Verhaltens der Gamma-Phasen ist natürlich noch nicht möglich. Vor allem scheinen die Bildungswärmen in den γ -Phasen sich in zwei Gruppen aufzuspalten, je nachdem die Atomzahl in der Elementarzelle konstant bleibt oder nicht. Dies erschwert natürlich die Klärung und stärkt aber andererseits auch die Forderung, zunächst einmal möglichst viele experimentelle Unterlagen zu sammeln, um das Verhalten der Gamma-Phasen auch nur einigermaßen beschreiben zu können.

Zusammenfassung

Mit Hilfe des von Wittig, Huber und Schilling gebauten, bis jetzt schon mehrfach bewährten Hochtemperaturkalorimeters, wurden die Bildungswärmen in den festen Systemen Cu-Cd, Cu-Zn, Cu-Al und Al-Mg und die Mischungswärmen im flüssigen System Cd-Sn untersucht. Dabei war das Hauptziel bei den festen Systemen die Untersuchung der Bildungswärme in den γ -Phasen. Hier konnte der bereits beobachtete Effekt bestätigt werden, dass die Bildungswärmen nach negativen Werten abfallen und nach Auffüllung der Brillouinonen positiveren Werten zustreben. Es wurde gezeigt, dass die Regeln, die für flüssige B-Metalle zutreffen, auch in diesen Phasen mit wenigen Ausnahmen Gültigkeit haben.

Da die Untersuchung der obigen festen Systeme sich nicht allein auf den Bereich der γ -Phasen beschränkte, sondern so weit wie möglich der ganze Konzentrationsbereich durchgemessen wurde, konnte auch für die ξ -Kurven der α -Mischkristalle und für die hexagonal dichtesten Kugelpackungen gezeigt werden, dass sie, von einigen Ausnahmen (Goldsysteme !) abgesehen, denselben Regeln gehorchen wie die flüssigen B-Metalle.

Für die flüssigen Systeme Cu-Sn, Cu-Zn und Mg-Zn konnten ferner aus den gemessenen Lösungswärmen, kombiniert mit den Schmelzwärmen, Anhaltspunkte über die Mischungswärmen und die entsprechenden ξ -Funktionen in diesen Systemen gegeben werden.

Sämtliche in dieser Arbeit vorliegenden Untersuchungen haben erneut gezeigt, dass exakte Bestimmungen von vielfach sehr kleinen Bildungswärmen (Cu-Cd, Al-Mg !) wohl nur über die Hochtemperaturkalorimetrie gehen können. Denn nur auf diese Art können selbst sehr kleine Änderungen der Bildungswärme festgestellt und gemessen werden. Die Kenntnis dieser wiederum ist aber Voraussetzung dafür, dass die verschiedenen Erscheinungen einigermaßen exakt erklärt werden können.

Literaturverzeichnis

1. Biltz W. und C. Haase; Z. anorg. allg. Chem., 1923, 129, 141
2. Biltz W., W. Wagner und H. Pieper und W. Holverscheidt,
Z. anorg. allg. Chem., 1924, 134, 25
3. Biltz W., und G. Hoyer; Z. anorg. allg. Chem., 1922, 121, 1
4. Bradley A. J., H. J. Goldschmidt, and H. Lipsen,
J. Inst. Metals 1938, 63, 149-161
5. Dehlinger U., Theoretische Metallkunde, 1955
6. Elliot J. F. and J. Chipman, Trans. Farad. Soc. 1951, 47, 138
7. Friedel J., Phil. Mag., 1952, 43, 153
8. Gehring E., Dissertation, München 1960
9. Halla F., Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe,
Leipzig, 1957
10. Hansen M., Constitution of binary Alloys, New York, 1956
11. Hargreaves R., J. Inst. Metals, 1939, 64, 115
12. Huber F., Diplomarbeit, Universität München, 1957
13. Huber F., Dissertation, Universität München, 1957
14. Hume-Rothery W., G. V. Raynor, The Structure of Metals and Alloys,
London
15. Hume-Rothery W., Batterton, Reynolds, J. Inst. Metals, 1952, 80, 609
16. Jelinek K. und H. A. Wannow, Z. Elektrochem., 1935, 41, 346
17. Kawakami M., Z. anorg. allg. Chem., 1927, 167, 345
18. Kawakami M., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 1930, 19, 521
19. Kelley K. K., Bur. of Mines Bull., 1949
20. Kleppa O. J., J. phys. Chem., 1955, 59, 354
21. Kleppa O. J., Acta Met., 1955, 3, 255
22. Kleppa O. J., J. phys. Chem., 1956, 60, 852
23. Körber F., W. Oelsen, W. Middel, H. Lichtenberg, Stahl und Eisen, 1936,
56, 1401
24. Körber F., W. Oelsen, Mitt. KWI. Eisenforschung, Düsseldorf, 1937, 19, 209
25. Kubaschewski O., J. A. Catterall, Thermochemical Data of Alloys 1956
26. Kubaschewski O., E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry 1956
27. Lumsden J., Thermodynamics of Alloys, London Inst. Metals, 1952
28. Magnus A., M. Mannheimer, Z. phys. Chem., 1926, 121, 267
29. Mehl R. F., B. J. Mair, J. Amer. chem. Soc., 1928, 50, 56
30. Mellgren S., J. Am. chem. Soc., 1952, 74, 5037
31. Mott N. F., F. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys,
London 1936
32. Müller E., Diplomarbeit, Universität München, 1957
33. Müller E., Dissertation, Universität München, 1958

34. Oelsen W., W.Middel, Mitt. KWI. Eisenforschung Düsseldorf 1937, 19, 1
35. Rolla L., Gazz.Chim.ital., 1915, 45, 192
36. Roos G.D., Z.anorg.allg.Chem., 1916, 94, 329
37. Samson H.O., Himmelstjerna, Z.Metallkunde 1936, 28, 197
38. Seith W., W.Krauss, Z.Elektrochem., 1938, 44, 98
39. Scheidt P., Dissertation, Universität München 1960
40. Schneider A., H.Schmid, Z.Elektrochem.angew.phys.Chem. 1942, 48, 630
41. Schilling W., Diplomarbeit, Universität München, 1957
42. Schilling W., Dissertation, Universität München, 1957
43. Schöffl L., Diplomarbeit, Universität München 1960
44. Weibke F., Z.anorg.allg.Chem., 1937, 232, 289
45. Wittig F.E., G.Piller, Z.Metallkunde, 1953, 44, 431

Lebenslauf

Am 5. September 1933 wurde ich als Sohn des Elektroingenieurs Rudolf Schöffl und seiner Ehefrau Emma Schöffl, in Haid, Kreis Karlsbad geboren. Von 1939 bis 1943 besuchte ich in Schlackenwerth, ebenfalls Kreis Karlsbad, die dortige Volksschule. Ende 1943 trat ich in Joachimsthal in die Oberschule für Knaben ein. Diese besuchte ich bis Anfang 1945. Das Kriegsende und die Aussiedlung aus der Heimat nach Bayern brachten für mich eine fast zweijährige Unterbrechung des Schulbesuches mit sich. Im September 1946 konnte ich dann in die 2. Klasse der Oberrealschule an der Hallstrasse in Augsburg eintreten. Ab November 1950 bis zu meinem Abitur im Sommer 1954 war ich Schüler der Klenze-Oberrealschule in München. An der hiesigen Universität begann ich gleich anschliessend im Wintersemester 1954/55 mit meinem Physikstudium. Im Sommerhalbjahr 1957 bestand ich das Vordiplom und zu Beginn des Sommersemesters 1958 erhielt ich am Physikalisch-chemischen Institut der Universität einen Arbeitsplatz für meine Diplom- und Doktorarbeit. Während meines Studiums war ich, mit Ausnahme der letzten beiden Jahre, jedesmal in den Semesterferien als Werkstudent bei verschiedenen Münchner Firmen tätig.

